

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-312195  
(43)Date of publication of application : 06.11.2003

(51)Int.CI. B44C 1/17  
B41J 2/01  
B41M 5/00

(21)Application number : 2002-122367 (71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD  
(22)Date of filing : 24.04.2002 (72)Inventor : NAKANISHI HIDEO

## (54) TRANSFER SHEET

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a transfer sheet which can form images having an excellent metallic luster on a variety of transfer objects.

**SOLUTION:** This transfer sheet is a metallic sheet including a substrate and a transfer layer which is separable from the substrate and can form an image. The transfer layer contains hot-melt adhesive particles and metal powder. The transfer layer may be porous. The hot-melt adhesive particles may be formed of polyamide resin particles. The terminal carboxyl group concentration of the polyamide resin particles is not less than about 10 mg equivalents per kg. The average diameter of the hot-melt adhesive particles is about 30 to 150  $\mu\text{m}$ . The metal powder may be aluminum, copper, zinc or other metal powder. The metal powder may be powder of a flaky metal. In the transfer sheet, a protective layer, which is separable from the substrate, may be provided between the substrate and the transfer layer.

## LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The imprint sheet with which it is the sheet which consists of imprint layers which can form an image to a base material and this base material that it can exfoliate, and said imprint layer contains a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles.

[Claim 2] The imprint sheet according to claim 1 whose imprint layer is porosity.

[Claim 3] The imprint sheet according to claim 1 with which the hot melt adhesive nature particle consists of polyamide system resin particles.

[Claim 4] The imprint sheet according to claim 1 whose end carboxyl group concentration of a polyamide system resin particle is 10mg more than Eq/kg.

[Claim 5] The imprint sheet according to claim 1 whose mean particle diameter of a hot melt adhesive nature particle is 30–150 micrometers.

[Claim 6] The imprint sheet containing the hot melt adhesive nature particle (A) which an imprint layer is a layer formed by whenever [ predetermined stoving temperature ], and has the melting point to which a hot melt adhesive nature particle exceeds whenever [ said stoving temperature ], and the hot melt adhesive nature particle (B) which has the following melting points whenever [ said stoving temperature ] according to claim 1.

[Claim 7] The imprint sheet according to claim 1 with which metal fine particles were chosen from aluminum, copper, and zinc and which consists of kinds at least.

[Claim 8] The imprint sheet according to claim 1 with which metal fine particles consist of tabular metal fine particles.

[Claim 9] The imprint sheet according to claim 1 with which metal fine particles consist of tabular metal fine particles which have the pitch diameter of 5–100 micrometers of the flat-surface section, and the thickness of 0.01–5 micrometers.

[Claim 10] The imprint sheet according to claim 1 with which an imprint layer contains a membrane formation nature resinous principle further.

[Claim 11] The imprint sheet according to claim 1 with which the protective layer which can exfoliate is prepared to said base material between the base material and the imprint layer.

[Claim 12] The imprint sheet according to claim 10 which contains a hot melt adhesive nature particle in the 150 – 3000 weight section, and contains metal fine particles at a rate of the 5 – 2000 weight section to the membrane formation nature resinous principle 100 weight section.

[Claim 13] The imprint sheet of a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles according to claim 1 which are a hot melt adhesive nature particle / metal fine-particles =99 / 1 – 30/70 comparatively (weight ratio).

[Claim 14] It is the sheet which consists of imprint layers which can exfoliate to a base material and this base material. Said imprint layer A polyamide system hot melt adhesive nature particle with a mean particle diameter of 40–80 micrometers, The tabular metal fine particles which have the pitch diameter of 10–50 micrometers and thickness of 0.1–3 micrometers of the flat-surface section, It consists of polyoxy-alkylene-glycol system resin, polyester mold urethane system resin, and a cationic compound. And the end carboxyl group concentration of a hot melt adhesive nature particle is 50mg more than Eq/kg, and a total of 100 weight sections of polyoxy-alkylene-glycol system resin and polyester mold urethane system resin are received. The imprint sheet which contains a hot melt adhesive nature particle in the 200 – 1000 weight section, and the metal fine particles 10 – the 1000 weight sections, and contains a cationic compound at a rate of the 5 – 150 weight section.

[Claim 15] The manufacture approach of the imprint sheet which forms the imprint layer containing a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles in the mold-release characteristic side of a base material.

[Claim 16] The manufacture approach of the imprint sheet which forms the imprint layer containing a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles after forming a protective layer in the mold-release characteristic side of a base material.

[Claim 17] How to exfoliate from a base material and imprint a record image to a transferred object, after

recording an image on the imprint layer of an imprint sheet according to claim 1 by the ink jet recording method; contacting the imprint layer to a transferred object and heating it.

[Claim 18] The textile in which the record image was formed by the imprint approach according to claim 17, or clothing.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] After this invention forms a record image with an ink jet printer etc., it imprints the record image to transferred objects, such as clothing, and relates to the metal tone imprint sheet for forming the transfer picture which has metallic luster.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the former, the approach of forming the layer containing metal fine particles on a base material is used by screen-stencil etc. as an approach of giving metallic luster to base materials, such as cloth, earthenware, wood, and resin. However, in screen-stencil, the screen version must be produced for every image, and also there is also much down stream processing and it is complicated.

[0003] On the other hand, the hot printing sheet with which the thermofusion nature ink layer containing metal fine particles was formed in one [ at least ] field of a base material sheet is indicated by JP,8-39950,A and JP,8-267927,A. However, with these hot printing sheets, since an image is formed with the exfoliation imprint of a thermofusion nature ink layer using the thermal transfer printer by heating means, such as a thermal head and laser, the class of transferred object for forming an image is limited.

[0004] In the sheet for ink jet record which prepared the ink jet ink acceptance layer on base material sides, such as paper, a film, a sheet, and a textile, the sheet for ink jet record with which said ink jet ink acceptance layer contains photoluminescent metal fine particles is indicated by JP,2000-43402,A. However, in this sheet for record, exfoliating and imprinting an ink acceptance layer from a base material, is not taken into consideration.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is to offer the imprint sheet which can form the image (metal tone image) which has the outstanding metallic luster and its manufacture approach, and the imprint approach of a record image of having used this sheet for the list, to the transferred object of various classes.

[0006] Other purposes of this invention are to offer the imprint sheet which can both color the clear image which has the outstanding metallic luster and its manufacture approach, and the imprint approach of a record image of having used this sheet for the list.

[0007] The purpose of further others of this invention is to offer the imprint sheet which can form the image which has the outstanding metallic luster simple and its manufacture approach, and the imprint approach of a record image of having used this sheet for the list.

[0008] Even if it carries out hot printing of another purpose of this invention to transferred objects (for example, clothing etc.), it is to offer the stability of a paint film, the metal tone imprint sheet which is excellent in a water resisting property or abrasion nature especially and its manufacture approach, and the imprint approach of a record image of having used this sheet for the list.

[0009] Still more nearly another purpose of this invention is to offer the metal tone imprint sheet in which the aesthetic property of the transferred objects (for example, clothing etc.) with which hot printing of the imprint layer was carried out is excellent and its manufacture approach, and the imprint approach of a record image of having used this sheet for the list while it is excellent in hot printing nature and an adhesive property.

[0010]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for the ability of the image which has the outstanding metallic luster to be formed to the transferred object of various classes, when the imprint sheet which formed the imprint layer containing a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles on the base material wholeheartedly as a result of examination was used, in order to attain said purpose.

[0011] That is, the imprint sheet of this invention is a sheet which consists of imprint layers which can form an image to a base material and this base material that it can exfoliate, and said imprint layer contains a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles. Said imprint layer may be porosity. Said hot melt

adhesive nature particle may consist of polyamide system resin particles. The end carboxyl group concentration of said polyamide system resin particle is 10mg Eq [ /kg / more than (especially 50mg more than Eq/(kg)) ] extent. The mean particle diameter of said hot melt adhesive nature particle is 30–150–micrometer (especially 40–80 micrometers) extent. Said imprint layer is a layer formed by whenever [ predetermined stoving temperature ], and may contain the hot melt adhesive nature particle (A) which has the melting point to which a hot melt adhesive nature particle exceeds whenever [ said stoving temperature ], and the hot melt adhesive nature particle (B) which has the following melting points whenever [ said stoving temperature ]. Said metal fine particles may consist of aluminum, copper, zinc, etc. Said metal fine particles may consist of tabular metal fine particles and tabular metal fine particles which have the pitch diameter of 5–100 micrometers (especially 10–80 micrometers) of the flat-surface section, and thickness extent of 0.01–5 micrometers (especially 0.05–3 micrometers) preferably. Said imprint layer may also contain a membrane formation nature resinous principle further. In said imprint sheet, the protective layer which can exfoliate may be prepared to said base material between the base material and the imprint layer. To said membrane formation nature resinous principle 100 weight section, a hot melt adhesive nature particle may also be included in the 150 – 3000 weight section (especially 200 – 1000 weight section), and metal fine particles may also be included at a rate of 5 – 2000 weight section (especially 10 – 1000 weight section) extent. It is about a hot melt adhesive nature particle / metal fine-particles =99 / one to 30/70 comparatively (weight ratio) as said hot melt adhesive nature particle and metal fine particles.

[0012] The manufacture approach of the imprint sheet which forms the imprint layer containing a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles in the mold-release characteristic side of a base material is also included in this invention. Moreover, after forming a protective layer in the mold-release characteristic side of a base material, the manufacture approach of the imprint sheet which forms the imprint layer containing a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles is also included in this invention.

[0013] An image is recorded on the imprint layer of said imprint sheet by the ink jet recording method, after contacting the imprint layer to a transferred object and heating it, it exfoliates in this invention from a base material, and the approach of imprinting a record image to a transferred object is also included in it. Moreover, the textile or clothing in which the record image was formed by said imprint approach is also contained in this invention.

[0014]

[Embodiment of the Invention] The imprint sheet of this invention consists of imprint layers which can exfoliate to a base material and this base material, and contain a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles.

[0015] As long as it can exfoliate to an imprint layer (or protective layer) as a [base material] base material, opacity, translucence, and a transparent base material can be used. As a base material, a mold-release characteristic base material (release paper), for example, mold release processing paper, the synthetic paper which may be carrying out mold release processing, a chemical fiber paper, plastic film, etc. are usually mentioned.

[0016] The various synthetic papers using polypropylene, polystyrene, etc. as a synthetic paper etc. are mentioned.

[0017] As a chemical fiber paper, the various chemical fiber papers which used chemical fibers, such as nylon fiber, an acrylic fiber, polyester fiber, and a polypropylene fiber, as the raw material are mentioned.

[0018] As a polymer which constitutes plastic film, various resin (thermoplastics and thermosetting resin) can be used, and thermoplastics is usually used. As thermoplastics, for example Polyolefine system resin (poly C 2–4 olefin system resin, such as polypropylene etc.), A cellulosic (cellulose ester, such as cellulose acetate etc.), polyester system resin (polyalkylene terephthalate, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, --) Polyalkylene naphthalate, such as polyethylenenaphthalate and polybutylene naphthalate, Or polyamide system resin (a polyamide 6, polyamide 6 / 6 grades), such as these copoly ester, vinyl alcohol system resin (polyvinyl alcohol, ethylene–vinylalcohol copolymer, etc.), a polycarbonate, etc. are mentioned. Among these films, polypropylene, polyester system resin, polyamide system resin, etc. are used, and polyester (especially polyethylene terephthalate etc.) is usually desirable from points, such as a mechanical strength, thermal resistance, and workability, especially.

[0019] The thickness of a base material can be chosen according to an application, and is usually about 15–200 micrometers preferably 10–250 micrometers.

[0020] A mold-release characteristic can be given by processing a base material by the approach (wax, higher-fatty-acid salt, higher-fatty-acid ester, higher-fatty-acid amide, silicone oil, etc.) of common use, for example, release agents, or making a base material contain. In the case of paper, after carrying out for example, filling processings (for example, clay court etc.), a mold-release characteristic can be given by covering with release agents (for example, silicone oil etc.). In plastic film, the additive of common use, such as stabilizers (an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, thermostabilizer, etc.), lubricant, a crystalline-nucleus agent, a bulking agent, and a pigment, may be added if needed.

[0021] In the imprint sheet of [imprint layer] this invention, the imprint layer may contain the membrane formation nature resinous principle and the color fixing agent further including a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles.

[0022] (Hot melt adhesive nature particle) In this invention, by using combining a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles, even if it is a metal tone sheet, it excels in ink absorptivity, and a good transfer picture can be formed. As long as it is resin which has a heat adhesive property as hot melt adhesive nature resin, it is not restricted, for example, polyamide system resin, thermoplastic polyurethane system resin, polyester system resin, olefin system resin, etc. can be illustrated.

[0023] (1) As polyamide system resin of a polyamide system resin heat adhesive property, polyamide resin, polyamide system elastomers, etc. (for example, polyamide using polyoxyalkylene diamine as a soft segment etc.) which are generated by the reaction of nylon 6, Nylon 46, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 612, Nylon 11, Nylon 12, dimer acid, and diamine are mentioned. These polyamide system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The nylon (for example, copoly amides, such as a copolymer with gay polyamides, such as Nylon 11 and Nylon 12, nylon 6 / 11, nylon 6/12, Nylon 66/12, dimer acid, diamine, a RAURO lactam, or amino undecanoic acid) which has one [ which was chosen from Nylon 11 and Nylon 12 / at least ] unit, the polyamide resin generated by the reaction of dimer acid and diamine are contained in desirable polyamide system resin among these.

[0024] (2) As thermoplastic polyurethane system resin thermoplasticity polyurethane system resin, thermoplastics and thermoplastic elastomer which are obtained by the reaction of a diisocyanate component and a diol component can be illustrated, for example.

[0025] As a diisocyanate component, aromatic series diisocyanate (for example, phenylene diisocyanate, toylene diisocyanate, etc.), aroma aliphatic series diisocyanate (for example, xylylene diisocyanate etc.), cycloaliphatic diisocyanate (for example, isophorone diisocyanate etc.), aliphatic series diisocyanate (for example, 1,6-hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate, etc.), etc. can be illustrated. A diisocyanate component may be an adduct object and may be used together with the poly isocyanate components, such as triphenylmethane triisocyanate, as occasion demands. A diisocyanate component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0026] As a diol component, polyester diol, polyether diols (polytetramethylene ether glycol etc.), etc. can be illustrated, for example. A diol component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0027] Polyester diol may be guided not only from a reaction with diol, dicarboxylic acid, or its reactant derivative (low-grade alkyl ester, acid anhydride) but from lactone. For example, aliphatic series diols (for example, two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as C2–10 alkylene diols, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, propylene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, and triethylene glycol etc.), alicyclic diol, aromatic series diol, etc. are contained in diol. Such diols are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Diol may use together with polyols, such as trimethylol propane and pentaerythritol, as occasion demands. For example, aliphatic series dicarboxylic acid (for example, C4–14 aliphatic-series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and dodecane dicarboxylic acid etc.), alicycle group dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid (for example, a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), etc. are contained in dicarboxylic acid. These dicarboxylic acid is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Dicarboxylic acid may be used together with multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid, as occasion demands. A butyrolactone, a valerolactone, a caprolactone, RAURO lactone, etc. are contained in lactone. These lactone is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0028] These thermoplastic polyurethane system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0029] Polyester mold urethane system resin using polyester diol as a diol component, especially the polyester mold urethane system resin obtained using the diol component which contains aliphatic series polyester diol 50% of the weight or more (for example, 75 % of the weight or more) are desirable at least among these thermoplastic polyurethane system resin. Moreover, a diamine component is used as a chain expanding agent as occasion demands, and it is good also considering urethane system resin as thermoplastic elastomer. The elastomer which uses an aliphatic series polyether and polyester as a soft segment, and uses the polyurethane unit of a short chain glycol as a hard segment as a thermoplastic urethane system elastomer, for example can be illustrated.

[0030] (3) Gay polyester resin using aliphatic series diol or aliphatic series dicarboxylic acid as polyester system resin of a polyester system resin heat adhesive property or copoly ester resin, and a polyester system elastomer can be illustrated at least.

[0031] The saturation aliphatic series polyester resin generated by the reaction with lactone is contained in said gay polyester resin by for example, aliphatic series diol (C2–10 alkylene diol, two to polyoxy C4 alkylene glycol which were stated by the term of said polyurethane system resin), aliphatic series dicarboxylic acid (said C4–14 aliphatic-series dicarboxylic acid etc.), and the need.

[0032] said copoly ester resin -- a part of constituent (diol and/or terephthalic acid) of polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate -- other diols (ethylene glycol --) Two to C6 alkylene glycol, such as propylene glycol and 1,4-butanediol, Polyoxy alkylene glycol, such as a diethylene glycol and triethylene glycol, dicarboxylic acid (said aliphatic series dicarboxylic acid --), such as cyclohexane dimethanol The saturated polyester resin permuted by lactone [, such as asymmetrical type aromatic series dicarboxylic acid, ] (a butyrolactone, a valerolactone, a caprolactone, RAURO lactone, etc.), such as a phthalic acid and isophthalic acid, is contained.

[0033] The elastomer which uses C2-4 alkylene ant rates (ethylene terephthalate, butylene terephthalate, etc.) as a hard segment, and uses oxy-(Pori) alkylene glycol etc. as a soft segment as a polyester system elastomer can be illustrated.

[0034] As polyester system resin, polyester resin including a urethane bond, for example, the resin which carried out macromolecule quantification of the polyester resin by said diisocyanate, may be used.

[0035] These polyester system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0036] (4) As olefin system resin of an olefin system resin heat adhesive property, independent or the copolymer of alpha olefins (especially two to alpha-C 10 olefin), such as ethylene, a propylene, 1-butene, 3-methyl-1-pentene, a 4-methyl-1-butene, 1-hexene, and 1-octene, and an olefin system elastomer can be illustrated.

[0037] As independent or the copolymer of an alpha olefin for example, polyolefine (polyethylene, such as low density polyethylene and straight chain-like low density polyethylene, --) Ethylene propylene rubber, atactic polypropylene, etc., A denaturation polyolefine [ethylene-butene-1 copolymer, an ethylene-(4-methyl pentene -1) copolymer, An ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-(meta) acrylic-acid copolymer, or its ionomer, ], such as ethylene-(meta) acrylate copolymers, such as an ethylene-ethyl-acrylate copolymer, a propylene-butene-1 copolymer, an ethylene-propylene-butene-1 copolymer, and maleic-anhydride graft polypropylene, etc. is mentioned. The elastomer which uses polyethylene and polypropylene as a hard segment and uses ethylene-propylene rubber (EPR) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) as a soft segment as an olefin system elastomer is mentioned.

[0038] These olefin system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. The point of a heat adhesive property to denaturation polyolefine is desirable among these olefin system resin.

[0039] These hot melt adhesive nature resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Hot melt adhesive nature resin is usually water-insoluble nature. Hot melt adhesive nature resin may be reactant hot melt adhesive nature resin which has reactant radicals (a carboxyl group, hydroxyl, the amino group, an isocyanate radical, silyl radical, etc.) at the end. The softening temperature of these hot melt adhesive nature resin has desirable 70-180-degree-C (especially 100-150 degrees C) extent.

[0040] Polyamide system resin, thermoplastic urethane system resin, and polyester system resin are desirable among these hot melt adhesive nature resin, and when transferred objects are textiles, such as clothing, the polyamide system resin from hot printing nature, the endurance (wash-proof nature, water resisting property, etc.) of a transfer picture, and the point of aesthetic property and especially thermoplastic urethane system resin (for example, polyamide system resin) are desirable.

[0041] the mean particle diameter of a hot melt adhesive nature particle -- for example, 30-150-micrometer 10-200 micrometers are 40-120-micrometer (especially 50-110 micrometers) extent still more preferably preferably.

[0042] It is desirable to use a hot melt adhesive nature particle with the high acid number from the point which raises an adhesive property with metal fine particles. for example, the case of polyamide system resin -- end carboxyl group concentration -- for example, it is [ kg / kg ] 100mg Eq [/kg / more than (for example, 100-250mg Eq/(kg)) ] extent still more preferably preferably 50mg more than (for example, 50-250mg Eq/(kg)) Eq /10mg more than (for example, 10-250mg Eq/(kg)) Eq /.

[0043] Furthermore, as for a hot melt adhesive nature particle, it is desirable that the hot melt adhesive nature particle (A) which has the melting point exceeding whenever [ stoving temperature / of an imprint layer ], and the hot melt adhesive nature particle (B) which has the following melting points whenever [ said stoving temperature ] are included. Whenever [ stoving temperature / of an imprint layer ] usually dries the imprint layer applied on the sheet, and is the temperature (for example, about 70-90 degrees C) for forming membranes.

[0044] (A) A hot melt adhesive nature particle hot melt adhesive nature particle (A) also gives advanced hot melt adhesive nature to an imprint layer while mainly giving advanced ink absorptivity to an imprint layer.

[0045] Although the melting point of a hot melt adhesive nature particle (A) changes with whenever [ said stoving temperature ], it is 90 - 120-degree-C (especially 100-120 degrees C) extent still more preferably preferably 85-200 degrees C 90-170 degrees C (for example, 90-150 degrees C) that what is necessary is just to exceed whenever [ said stoving temperature ]. Without carrying out melting in the production process of an imprint layer, since the melting point is higher than whenever [ said stoving temperature ], a hot melt adhesive nature particle (A) exists in the configuration of a particle, and forms the shape of toothing in a

sheet front face.

[0046] Since a hot melt adhesive nature particle (A) is made to project from the front face of an imprint layer and makes hot melt adhesive nature discover effectively, it may constitute from powder-like resin with bigger mean particle diameter than the thickness of an imprint layer. the mean particle diameter of a particle -- for example, 30-100-micrometer 10-200 micrometers are 40-80-micrometer (especially 50-70 micrometers) extent still more preferably preferably.

[0047] Moreover, the hot melt adhesive nature particle (A) may consist of oil absorption of 50ml / a hot melt adhesive nature particle (A1) 100g or more, and the oil absorption of 50ml / less than 100g hot melt adhesive nature particle (A2).

[0048] the oil absorption of a hot melt adhesive nature particle (A1) -- 50ml/-- 100g or more (for example, 70-500ml / 100g) is 75ml / 100g or more (for example, 100-300ml / 100g) extent preferably. In addition, oil absorption is JIS. K It is the value measured using linseed oil based on 5107.

[0049] moreover, the specific surface area of a hot melt adhesive nature particle (A1) -- 5-100m<sup>2</sup>/g (for example, 10-50m<sup>2</sup>/g) -- it is about [ 10-40m ] 2/g preferably.

[0050] The hot melt adhesive nature particle (A1) which fulfills such a property is a porosity hot melt adhesive nature particle.

[0051] the oil absorption of a hot melt adhesive nature particle (A2) -- 50ml / less than 100g -- desirable -- 48ml/-- 100g or less is 47ml / 100g or less (for example, about 10-47ml/100g) still more preferably.

[0052] a hot melt adhesive nature particle (A1) and a hot melt adhesive nature particle (A2) -- comparatively (weight ratio) -- (A1) / (A2) =80 / 20 - 1/99 -- desirable -- 60 / 40 - 5/95 -- it is 10/[ 40/60 - ] 90 (especially 30 / 70 - 15/85) extent still more preferably.

[0053] (B) A hot melt adhesive nature particle hot melt adhesive nature particle (B) gives hot melt adhesive nature while it prevents omission of a hot melt adhesive nature particle (A) from an imprint layer and raises the transit stability inside a printer.

[0054] the melting point of a hot melt adhesive nature particle (B) -- whenever [ said stoving temperature ] -- the following -- it is -- whenever [ stoving temperature ] -- fusion -- possible -- \*\*\*ing -- although it changes with whenever [ said stoving temperature ] -- for example -- 50-80-degree C 40-80 degrees C are about 60-80 degrees C still more preferably preferably. Probably because melting of it is carried out in the production process of an imprint layer since the hot melt adhesive nature particle (B) has the following melting points whenever [ said stoving temperature ], and it participates in membrane formation, it makes a hot melt adhesive nature particle (A) hold in an imprint layer at stability.

[0055] Especially the mean particle diameter of a hot melt adhesive nature particle (B) is not restricted, but can be suitably chosen from the range of about 1-300 micrometers, and is usually about 40-80 micrometers still more preferably 30-100 micrometers preferably 10-200 micrometers like a hot melt adhesive nature particle (A).

[0056] 5 degrees C or more (for example, 5-100 degrees C) of 10 degrees C or more (for example, 10-70 degrees C) of 20-70 degrees C (for example, 20-50 degrees C) of differences of the melting point of a hot melt adhesive nature particle (A) and the melting point of a hot melt adhesive nature particle (B) are 30 - 70-degree-C (for example, 30-50 degrees C) extent still more preferably especially preferably.

[0057] a hot melt adhesive nature particle (A) and a hot melt adhesive nature particle (B) -- comparatively (weight ratio) -- the former / latter =99.5 / 0.5 - 50/50 -- desirable -- 99 / 1 - 70/30 -- it is 80/[ 99/1 - ] 20 (especially 95 / 5 - 80/20) extent still more preferably.

[0058] although the rates of a hot melt adhesive nature particle are solid content conversion and it can choose from the range of 10 - 5000 weight section extent to the membrane formation nature resinous principle 100 weight section, in order to give porosity nature to an imprint layer -- a membrane formation nature resinous principle -- receiving -- the direction with many rates of a hot melt adhesive nature particle -- desirable -- for example, the 150 - 3000 weight section -- desirable -- the 200 - 1000 weight section -- it is 300 - 1000 weight section extent still more preferably.

[0059] Thus, if the rate of a hot melt adhesive nature particle to a membrane formation nature resinous principle is made [ many ], the porosity nature of an imprint layer can be increased. While the absorptivity of ink improves by making an imprint layer into porosity, an imprint layer contracts after hot printing and the clear nature metallurgy group glossiness of an image improves.

[0060] (Metal fine particles) Although it is not limited as long as metal fine particles can give metallic luster to an imprint layer especially, the fine particles which consisted of the metal simple substance which has high glossiness, an alloy, a metallic oxide, metallic sulfide, etc. can be used, and the metal fine particles which consisted of a metal simple substance or an alloy are usually used. As a metal simple substance, beryllium, magnesium, aluminum, titanium, chromium, iron, cobalt, nickel, copper, zinc, palladium, silver, an indium, tin, platinum, gold, mercury, lead, etc. can be illustrated, for example. The alloy which combined as an alloy two or more sorts chosen from said metal simple substance can be used, for example, brass (bronze), stainless steel, etc. can be illustrated. In addition, an alloy may be an alloy with an glossy low metal. The metal powder which

consisted of alloys (for example, brass which is the alloy of copper and zinc) which combined at least two sorts chosen from metal simple substances, such as magnesium, aluminum, nickel, copper, zinc, silver, tin, and gold (especially aluminum etc.), and said metal simple substance among these metal fine particles is desirable. Furthermore, metal fine particles may be processed by the coupling agent or the finishing agent in order to raise an adhesive property with a hot melt adhesive nature particle, a membrane formation nature resinous principle, etc.

[0061] Although especially the configuration of metal fine particles is not limited but can illustrate tabular, a line, etc., tabular [ the point of concealment nature required for metallic luster to ] (the shape of or a scale) is desirable. tabular metal fine particles -- setting -- the pitch diameter of the flat-surface section -- for example, 5-100 micrometers -- desirable -- 10-50 micrometers -- further -- desirable -- about 10-30 micrometers -- it is -- thickness -- for example, 0.1-3-micrometer 0.01-5 micrometers are about 0.5-3 micrometers still more preferably. furthermore, the pitch diameter of the flat-surface section -- setting -- the ratio of a major axis and a minor axis -- a major axis / minor-axis =20 / 1 - 1/1 -- desirable -- 10 / 1 - 1/1 -- it is 1/[ 5/1 - ] 1 (especially 3 / 1 - 1/1) extent still more preferably.

[0062] These metal fine particles are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0063] the ratio of the mean particle diameter of a hot melt adhesive nature particle, and the pitch diameter of the flat-surface section of metal fine particles -- the former / latter =1 / 5 - 20/1 -- desirable -- 1 / 3 - 15/1 -- it is 10/[ 1/2 - ] 1 (especially 1 / 1 - 5/1) extent still more preferably. If the ratio of both mean particle diameter is in such range, the balance of the metallic luster nature by metal fine particles and the hot printing nature by the hot melt adhesive nature particle will become good.

[0064] a hot melt adhesive nature particle and metal fine particles -- comparatively (weight ratio) -- a hot melt adhesive nature particle / metal fine-particles =99 / 1 - 30/70 -- desirable -- 98 / 2 - 40/60 -- it is about 97 / three to 50/50 still more preferably.

[0065] the rate of metal fine particles -- solid content conversion -- it is -- the membrane formation nature resinous principle 100 weight section -- receiving -- the 1 - 5000 weight section -- desirable -- the 5 - 2000 weight section -- it is 10 - 1000 weight section extent still more preferably.

[0066] (Membrane formation nature resinous principle) As long as it has membrane formation nature, a membrane formation nature resinous principle is not restricted, but various thermoplastics (for example, polyamide system resin, polyester system resin, styrene resin, polyolefine system resin, a cellulosic, polycarbonate system resin, polyvinyl acetate system resin, acrylic resin, vinyl chloride system resin, thermoplastic urethane system resin, etc.), thermosetting resin, etc. can be used for it. it was chosen from a hydrophilic macromolecule, urethane system resin and thermosetting, or cross-linking resin among these membrane formation nature resinous principles -- a kind is desirable at least. It is desirable like [ a membrane formation nature resinous principle ] said hot melt adhesive nature particle to use a resinous principle with the high acid number from an adhesive point with metal fine particles. These membrane formation nature resinous principles are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0067] (1) The hydrophilic macromolecule imprint layer may contain the hydrophilic macromolecule in order to make ink holdout good.

[0068] The various macromolecules which have compatibility to water, for example, a water soluble polymer, a water-dispersion macromolecule, and the macromolecule that is water-insoluble nature and has absorptivity are contained in a hydrophilic macromolecule.

[0069] as a hydrophilic giant molecule -- for example, polyoxy-alkylene-glycol system resin (a polyethylene glycol --) A polypropylene glycol, an ethylene oxide-propylene oxide block copolymer, Two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as a polytetramethylene ether glycol etc., An acrylic polymer [Pori (meta) acrylic acid or its salt, a methyl-methacrylate-(meta) acrylic-acid copolymer, ] and vinyl ether system polymers (polyvinyl alkylether, such as polyvinyl methyl ether and polyvinyl isobutyl ether, --), such as an acrylic-acid-polyvinyl alcohol copolymer Styrene system polymer [styrene maleic anhydride copolymers, such as a C1-6 alkyl vinyl ether-maleic-anhydride copolymer, ], such as a styrene-(meta) acrylic-acid copolymer, polystyrene sulfonate, or its salt, A vinyl acetate system polymer (a vinyl acetate-(meta) acrylic-acid copolymer, vinyl acetate-methyl-acrylate copolymer, etc.), a vinyl alcohol system polymer (polyvinyl alcohol and denaturation polyvinyl alcohol --) cellulosics (methyl cellulose --), such as an ethylene-vinylalcohol copolymer Cellulose ether, such as ethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, and a carboxymethyl cellulose, hydrophilic naturally-occurring polymers, such as cellulose ester, such as cellulose acetate, or the derivative (an alginic acid or its salt --) of those A nitrogen content polymer (or cationic polymer) or its salt [polyvinylbenzyl trimethylammoniumchloride, such as gum arabic, gelatin, casein, and a dextrin, ], such as quarternary ammonium salt, such as polydiallyldimethylammoniumchloride, a poly dimethylaminoethyl (meta) acrylate hydrochloride, polyvinyl pyridine, polyethyleneimine, polyacrylamide, and a polyvinyl pyrrolidone, etc. is mentioned. As a salt (especially salt of a carboxyl group or a sulfonic group) of a hydrophilic giant molecule, alkali-metal salts, such as ammonium salt, an amine salt, and sodium, etc. are contained. These hydrophilic macromolecules are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0070] the hydroxyl content hydrophilic–property macromolecule [polyoxy–alkylene–glycol system resin, vinyl alcohol system polymer (polyvinyl alcohol, denaturation polyvinyl alcohol), cellulosic (hydroxyethyl cellulose etc.), etc. carboxyl group] content hydrophilic–property macromolecule among these hydrophilic macromolecules, and nitrogen content polymers (acrylic polymer etc.) (a cationic polymer, polyvinyl pyrrolidone, etc.) -- especially polyoxy–alkylene–glycol system resin is desirable. As polyoxy–alkylene–glycol system resin The polyoxy–alkylene–glycol system resin which has an oxyethylene unit is desirable. For example, a polyethylene glycol (homopolymer) and ethylene oxide, three to C4 alkylene oxide, and a hydroxyl content compound (a glycerol --) Polyhydric alcohol, such as trimethylol propane, trimethylolethane, and bisphenol A etc., The copolymer with a kind chosen from carboxyl group content compounds (C2–4 carboxylic acids, such as an acetic acid, a propionic acid, and butanoic acid etc.) and amino–group content compounds (an amine, ethanolamine, etc.) can be illustrated at least. the weight average molecular weight of a hydrophilic macromolecule -- 100–50000 -- desirable -- 500–10000 -- it is 1000 to about 5000 still more preferably.

[0071] (2) The urethane system resin imprint layer may contain urethane system resin further in order to make aesthetic property (softness) good.

[0072] Urethane system resin consists of urethane system polymers obtained by the reaction of for example, a diisocyanate component and a diol component, and a diamine component may be used for it as a chain expanding agent as occasion demands.

[0073] As a diisocyanate component, aromatic series diisocyanate (for example, phenylene diisocyanate, tolylene diisocyanate, diphenylmethane–4,4’–diisocyanate, etc.), aroma aliphatic series diisocyanate (for example, xylylene diisocyanate etc.), cycloaliphatic diisocyanate (for example, isophorone diisocyanate etc.), aliphatic series diisocyanate (for example, 1,6–hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate, etc.), etc. can be illustrated. A diisocyanate component may be an adduct object and may be used together with the poly isocyanate components, such as triphenylmethane triisocyanate, as occasion demands. A diisocyanate component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0074] As a diol component, polyester diol, polyether diol, polycarbonate diol, etc. can be illustrated, for example. A diol component is independent, or can be combined and used by two or more sorts.

[0075] Polyester diol may be guided not only from a reaction with diol, dicarboxylic acid, or its reactant derivative (low-grade alkyl ester, acid anhydride) but from lactone. For example, aliphatic series diols (for example, two to polyoxy C4 alkylene glycol, such as C2–10 alkylene diols, such as ethylene glycol, a trimethylene glycol, propylene glycol, 1,3–butanediol, 1,4–butanediol, hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, a diethylene glycol, and triethylene glycol etc.), alicyclic diol, aromatic series diol, etc. are contained in diol. Diol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Diol may use together with polyols, such as trimethylol propane and pentaerythritol, as occasion demands. Diol is usually aliphatic series diol.

[0076] As dicarboxylic acid, aliphatic series dicarboxylic acid (for example, C4–14 aliphatic–series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and dodecane dicarboxylic acid etc.), alicycle group dicarboxylic acid, aromatic series dicarboxylic acid (for example, a phthalic acid, a terephthalic acid, isophthalic acid, etc.), etc. are illustrated, for example. Dicarboxylic acid is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Dicarboxylic acid may be used together with multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid and pyromellitic acid, as occasion demands.

[0077] It is independent, or a butyrolactone, a valerolactone, a caprolactone, RAURO lactone, etc. can be contained and two or more sorts can be used for lactone, combining.

[0078] Although urethane system resin may be polyether mold urethane system resin which used polyether diols (polyoxy tetramethylene glycol etc.) as a diol component Polyester mold urethane system resin using polyester diol (aliphatic series polyester diol which uses an aliphatic series component as a main reaction component especially) at least (for example, with C2–6 alkylene diols, such as 1,4–butanediol) The polyester diol guided from the polyester diol obtained by the reaction with C4–12 aliphatic–series dicarboxylic acid, such as an adipic acid, and isophthalic acid, or a phthalic acid or said lactone is used. It is desirable that they are diisocyanate, such as isophorone diisocyanate, urethane resin made to react.

[0079] As for urethane system resin, it is desirable to use as an organic solvent solution, a water solution, and an aquosity emulsion. Using an emulsifier, it may dissolve or emulsification distribute and the water solution or aquosity emulsion of urethane system resin may prepare urethane system resin, and it may introduce ionicity functional groups, such as a carboxyl group, the 3rd class amino group, etc. of isolation, into the intramolecular of urethane system resin, and alkali and an acid may be used for it, and it may prepare them by dissolving or distributing urethane system resin. The urethane system resin with which the carboxyl group and the 3rd class amino group of isolation were introduced into such intramolecular consists of urethane system resin obtained by the reaction of a diisocyanate component and the diol (especially giant–molecule diol) component which has the carboxyl group or the 3rd class amino of isolation. In addition, the diol (especially giant–molecule diol) which has the carboxyl group of said isolation is obtained by the approach of carrying out ring opening polymerization of the lactone, using dimethylol propionic acid etc. as the reaction of for example, a diol component, and the multiple–valued carboxylic acid which has three or more carboxyl groups or its

anhydrides (for example, 4 base acid anhydrides, such as pyromellitic dianhydride etc.) and the multiple-valued carboxylic acids which have a sulfonic group (sulfoisophthalate etc.), and an initiator etc. Moreover, the diol (especially giant-molecule diol) which has the 3rd class amino group can be prepared by carrying out ring opening polymerization of alkylene oxide or the lactone, using N-methyldiethanolamine etc. as an initiator. The 3rd class amino group may form quaternary ammonium salt. the urethane system polymer [the urethane system resin (cationic urethane system resin) of a cation mold] with which such the 3rd class amino group or quaternary ammonium salt was introduced is marketed as for example, F-8559D (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make), Parma Lynn UC-20 (Mitsuhiko -- Formation -- make), etc. Urethane system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0080] (3) Although thermosetting, cross-linking resin thermosetting, or cross-linking resin may be phenol resin, an alkyd resin, an unsaturated polyester resin, epoxy system resin, vinylester resin, silicone system resin, etc., self-cross-linking resin (thermoplastics which has a self-cross-linking radical), for example, self-cross-linking polyester system resin, self-cross-linking polyamide system resin, self-cross-linking acrylic resin, its self-cross-linking olefin system resin, etc. are desirable, and especially its self-cross-linking acrylic resin (for example, acrylic silicone resin etc.) is [ among these ] desirable.

[0081] Said self-cross-linking resin consists of polymers which make a configuration unit the monomer which has a self-cross-linking radical (for example, [an epoxy group, a methylol radical, a hydrolysis condensation nature machine, aziridinyl radicals (silyl radical etc.), etc.] etc.) at least.

[0082] In the monomer (namely, cross-linking functional-group content monomer) which has said self-cross-linking radical Various monomer, for example, epoxy group content monomer, [(meta) metaglycidyl acrylate, Allyl glycidyl ether, 1-allyloxy-3, 4-epoxy butane, (Meta) ], such as 1-(3-butenyl oxy)-2, 3-epoxy propane, the 4-vinyl-1-cyclohexene-1, and 2-epoxide, A methylol radical content monomer or its derivative [N-methylol (meta) acrylamide, N-C1-4 alkoxy methyl (meta) acrylamides, such as N-methoxymethyl (meta) acrylamide, Hydrolysis condensation nature machine content monomer [vinyltrimetoxysilane, such as], silyl radicals, etc., such as N-BUCHIRORU (meta) acrylamide, Vinyltriethoxysilane, BINRUTORI butoxysilane, vinyl methoxy dimethylsilane, Vinyl ethoxy dimethylsilane, vinyl iso butoxy dimethylsilane, Vinyl dimethoxymethylsilane, vinyl diethoxy methylsilane, a vinyl tris (2-methoxyethoxy) silane, A vinyl diphenyl ethoxy silane, vinyl triphenoxy silane, 3-(vinyl phenylamino propyl) trimethoxysilane, 3-(vinylbenzyl aminopropyl) trimethoxysilane, 3-(vinyl phenylamino propyl) triethoxysilane, 3-(vinylbenzyl aminopropyl) triethoxysilane, divinyl dimethoxysilane, Divinyl diethoxysilane, a JIBINIRUJI (2-methoxyethoxy) silane, Vinyl diacetoxy methylsilane, vinyltriacetoxy silane, vinyl bis(dimethylamino) methylsilane, Vinyl methyl dichlorosilane, vinyl dimethyl chlorosilicane, vinyl trichlorosilane, Vinyl methylphenyl chlorosilicane, allyl compound triethoxysilane, 3-allyl compound aminopropyl trimethoxysilane, Allyl compound diacetoxy methylsilane, allyl compound triacetoxysilane, allyl compound bis(dimethylamino) methylsilane, Allyl compound methyl dichlorosilane, allyl compound dimethyl chlorosilicane, allyltrichlorosilane, Metallyl phenyl dichlorosilane, 2-(meta) acryloxyethyl trimethoxysilane, 2-(meta) acryloxyethyl triethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropyltrimethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropyltriethoxysilane, 3-(meta) acryloxypropylmethyldimethoxysilane, ], such as 3-(meta) acryloxy propylmethyl dichlorosilane and 3-(meta) acryloxypropyl tris (2-methoxyethoxy) silane, An aziridinyl radical content monomer [(meta) acrylic-acid 2-(1-aziridinyl) ethyl, acrylic-acid (meta) 2-(1-aziridinyl) propyl, acrylic-acid (meta) 3-(1-aziridinyl) propyl], etc. can be illustrated. Said cross-linking functional-group content monomer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0083] The desirable cross-linking functional-group content monomer has a hydrolysis condensation nature machine, especially alkoxy silyl radicals (C1-4 alkoxy silyl radicals, such as a methoxy silyl radical and an ethoxy silyl radical etc.). It is desirable to use the acrylic resin which has the above hydrolysis condensation nature machines as said thermosetting or cross-linking resin.

[0084] Thermosetting or cross-linking resin may consist of said cross-linking functional-group content monomer and other monomers (monomers, such as a cationic functional-group content monomer, a hydrophilic monomer, and a nonionic monomer).

[0085] As a cationic functional-group content monomer, for example JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylamide or its salt [dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, Diethylaminoethyl (meta) acrylamide, dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, ], such as diethylamino propyl (meta) acrylamide, JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylate, or its salt [dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, dimethylaminopropyl (meta) acrylate, ], such as diethylamino propyl (meta) acrylate, JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl-group permutation aromatic series vinyl, or its salt [4-(2-dimethylaminoethyl) styrene, ] and nitrogen content heterocycle type monomers, such as 4-(2-dimethylaminopropyl) styrene, or the salt [vinylpyridine, a vinyl imidazole, vinyl pyrrolidone], etc. of those is contained. As a salt, halide acid salts (a hydrochloride, hydrobromate, etc.), a sulfate, alkyl sulfate (a methylsulfuric acid salt, ethyl-sulfuric-acid salt, etc.), an alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, carboxylate (acetate etc.), etc. can be illustrated. In addition, a quaternary-ammonium-salt radical may be made to generate by making alkylating agents (epichlorohydrin, a methyl

chloride, benzyl chloride, etc.) react to the 3rd class amino group.

[0086] Said cationic monomer (or it has the monomer and quarternary-ammonium-salt radical which have the 3rd class amino group or its base, it is the monomer which can form a quarternary-ammonium-salt radical) may be used as a cationic polymer (cross-linking polymer) which has a cross-linking radical by copolymerization with said cross-linking functional-group content monomer, and may improve fixable, a water resisting property, etc.

[0087] The copolymeric monomer which has a hydrophilic radical, for example, a carboxyl group, an acid-anhydride radical, hydroxyl, an amide group, a sulfonic group, a ether group, a polyoxyalkylene group, etc. is contained in a hydrophilic monomer.

[0088] As a carboxyl group content monomer, half ester (maleic-acid monomethyl, maleic-acid monoethyl, and maleic-acid mono-2-ethylhexyl etc.) with unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid (meta), an itaconic acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, and a crotonic acid, or the acid anhydride of those and these salts (an alkali-metal salt, an alkaline earth metal salt, ammonium salt, amine salt, etc.), multiple-valued unsaturated carboxylic acid or its acid anhydride, a with a carbon number of about one to 20 straight chain, or branched chain alcohol etc. is mentioned.

[0089] as a hydroxyl content monomer -- hydroxyalkyl ester [ of unsaturated fatty acid ] [-- for example Acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate (meta), (Meta) Acrylic-acid (meta) hydroxy C2-6 alkyl ester, such as acrylic-acid 3-hydroxypropyl and acrylic-acid (meta) 4-hydroxy butyl, (Meta) ], such as carboxylic-acid hydroxy hydroxy C2-6 alkyl ester, such as maleic-acid monochrome, such as maleic-acid 2-hydroxyethyl methyl and di(2-hydroxypropyl) maleate, or dihydroxy C2-6 alkyl ester, The aliphatic series and the alicycle group who have hydroxyl, or aromatic series vinyl compounds (for example, alpha-hydroxystyrene etc.) are mentioned.

[0090] an amide group -- content -- a monomer -- \*\*\*\*\* -- C -- one - four -- an alkyl group -- C -- one - four -- an alkoxy group -- or -- C -- one - four -- an acyl group -- etc. -- a substituent -- permuting -- having -- \*\*\* -- C -- two - eight -- carboxylic amide -- [-- for example, -- acrylamide (meta) -- alpha - ethyl (meta) -- acrylamide -- N - methyl (meta) -- acrylamide -- N - butoxy one -- methyl (meta) -- acrylamide -- diacetone (meta) -- acrylamide -- etc. etc. -- acrylamide (meta) -- etc. etc. --] -- etc. etc. -- mentioning -- having .

[0091] As a sulfonic group content monomer, the aliphatic series and the alicycle group who have sulfonic groups, such as a styrene sulfonic acid and a vinyl sulfonic acid, aromatic series vinyl compounds, or these sodium salt is mentioned.

[0092] As a ether group content monomer, vinyl ether, such as vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, and the vinyl isobutyl ether, can be illustrated.

[0093] As a polyoxyalkylene group content monomer, diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, triethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, etc. can be illustrated.

[0094] Said hydrophilic monomer is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0095] As for a desirable hydrophilic monomer, a carboxyl group content monomer, and an acrylic acid (meta) or its salts (for example, sodium salt, potassium salt, etc.), a hydroxyl content monomer [(meta) acrylic-acid 2-hydroxyethyl, acrylic-acid (meta) hydroxypropyl], etc. and the monomer [diethylene-glycol monochrome (meta) acrylate, triethylene glycol monochrome (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochrome (meta) acrylate], etc. that has a polyoxyalkylene unit are mentioned especially.

[0096] Said cross-linking functional-group content monomer, a cationic functional-group content monomer, and a hydrophilic monomer are independent, or can be used combining two or more sorts.

[0097] These monomers may be used combining a nonionic monomer, in order to adjust membrane formation nature and a coat property.

[0098] In a nonionic monomer, for example, alkyl ester [(meta), for example, a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid (meta) propyl, acrylic-acid (meta) isopropyl, (Meta) Acrylic-acid n-butyl, isobutyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) t-butyl, (Meta) Acrylic-acid hexyl, acrylic-acid (meta) octyl, 2-ethylhexyl acrylate (meta), (Meta) ], such as acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester, such as acrylic-acid lauryl and acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Cycloalkyl ester [(meta) acrylic-acid cyclohexyl] etc., Aryl ester [(meta) acrylic-acid phenyl] etc., aralkyl ester [(meta) acrylic-acid benzyl] etc., Aromatic series vinyl [styrene, vinyltoluene, alpha methyl styrene], etc. Vinyl ester [vinyl acetate, propionic-acid vinyl, BASA tic acid vinyl], etc. Allyl ester [an acetic-acid allyl compound] etc., a halogen content monomer [a vinylidene chloride, a vinyl chloride], etc., vinylcyanide [(meta) acrylonitrile] etc., and olefins [ethylene, a propylene], etc. are mentioned.

[0099] It is independent, or they can be used, combining two or more sorts of these nonionic monomers.

[0100] As a nonionic monomer, acrylic-acid (meta) C1-18 alkyl ester (especially, [acrylic-acid C2-10 alkyl ester and methacrylic-acid C1-6 alkyl ester]) and aromatic series vinyl (especially, [styrene], vinyl ester [, especially vinyl acetate]) are usually used.

[0101] Thermosetting or cross-linking resin can consist of said cross-linking functional-group content

monomer and a copolymer at least with a kind of monomer (especially cationic functional-group content monomer) chosen from the cationic functional-group content monomer, the hydrophilic monomer, and the nonionic monomer by the need. Preferably, said thermosetting or cross-linking resin may be a cross-linking functional-group content monomer, a cationic functional-group content monomer, and a copolymer at least with a kind of monomer (especially hydrophilic monomer) further chosen from the hydrophilic monomer and the nonionic monomer.

[0102] The desirable combination of said monomers is as follows.

[0103] Cross-linking monomer: The copolymer which consisted of silyl radical content (meta) acrylate, for example, acryloxy (meta)-C2-3 ARUKIRUTORI C1-2 alkoxysilane cationic functional-group content monomer:JI C1-4 alkylamino-C2-3 alkyl (meta) acrylate, or its quarternary-ammonium-salt hydrophilic-property monomer:unsaturated-carboxylic-acid aforementioned monomers may not be restricted especially about the polymerization format, for example, may be a random copolymer etc.

[0104] The content of a cross-linking functional-group content monomer among [ all ] a monomer Still more preferably 0.1 to 10% of the weight preferably 0.1 to 20% of the weight the content of a cationic functional-group content monomer about 1 to 5% of the weight One to 50% of the weight, preferably, the content of a hydrophilic monomer is about 0.5 – 15 % of the weight still more preferably 0.1 to 20% of the weight preferably zero to 30% of the weight (for example, 0.1 – 30 % of the weight), and the remainder consists of nonionic monomers five to 45% of the weight.

[0105] desirable voice -- like -- setting -- the rate of said monomers -- the cross-linking functional-group content monomer 100 weight section -- receiving -- a cationic functional-group content monomer -- the 300 – 1000 weight section -- desirable -- 500 – 800 weight section extent -- it is -- a hydrophilic monomer -- the 100 – 500 weight section -- it is 200 – 300 weight section extent preferably.

[0106] Although the gestalten of thermosetting or cross-linking resin may be solutions, such as an organic solvent solution and a water solution, they are usually gestalten of an emulsion (especially aquosity emulsion). After the emulsion containing a cross-linking polymer carries out the polymerization of the approach of carrying out the emulsion polymerization of said monomer by the emulsion-polymerization system containing the approach, for example, the Nonion system surface active agent, and/or cation system surface active agent of common use, and said monomer, it can be obtained by the approach of forming a tertiary amine salt or quarternary ammonium salt, and making it into an aquosity emulsion etc.

[0107] In addition, thermosetting or cross-linking resin, said urethane system resin, and said hydrophilic macromolecule may be used, combining them by mixing etc. beforehand. Moreover, under existence of an urethane system resin emulsion, thermosetting or cross-linking resin, and urethane system resin may be compound-ized by the approach of carrying out the emulsion polymerization of the monomer containing an acrylic monomer (especially cationic monomer) etc., and may be used. Thermosetting or cross-linking resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0108] Furthermore, it is desirable especially to use combining said hydrophilic macromolecule and said urethane system resin. both -- comparatively (weight ratio) -- a hydrophilic macromolecule / urethane system resin =90 / 10 – 10/90 -- desirable -- 70 / 30 – 30/70 -- it is about 60 / 40 to 40/60 still more preferably.

[0109] (Color fixing agent) Further, the imprint layer may contain the cationic compound (low-molecular color binder) or the macromolecule color binder as a color fixing agent in order to raise fixable [ of a coloring agent (color) ]. It is desirable to use a color fixing agent in said membrane formation nature resinous principle, especially, when a cationic monomer is not introduced into resin. These color fixing agents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. A cationic compound, especially quarternary ammonium salt are desirable among these color fixing agents.

[0110] (1) As a cationic compound cationic compound, alkylamine salt, quarternary ammonium salt (for example, aliphatic series quarternary ammonium salt, aromatic series quarternary ammonium salt, heterocycle quarternary ammonium salt, etc.), etc. are mentioned. These cationic compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. To a desirable cationic compound, among these aliphatic series quarternary ammonium salt (for example, tetramethyl ammoniumchloride --) Tetraethyl ammoniumchloride, a tetramethylammonium star's picture, One to tetra-C6 alkylammonium halide, such as a tetraethylammonium star's picture, Eight to Tori C1-6 alkyl C20 alkylammonium halide, such as trimethyl lauryl ammoniumchloride and a trimethyl lauryl ammonium star's picture, Eight to JI C1-6 ARUKIRUJI C20 alkylammonium halide, such as dimethyl dilauryl ammoniumchloride and a dimethyl dilauryl ammonium star's picture, Especially One to tetra-C4 alkylammonium halide (for example, one to tetra-C2 alkylammonium halide), Ten to Tori C1-4 alkyl C16 alkylammonium halide (Tori C1-2 alkyl C10-14 alkylammonium halide [ for example, ]) JI C1-4 ARUKIRUJI C10-16 alkylammonium halide (for example, ten to JI C1-2 ARUKIRUJI C14 alkylammonium halide) is contained.

[0111] (2) The giant-molecule color binder giant-molecule color binder usually has the cation radical (cation radical with especially strong a guanidyl radical and a quarternary-ammonium-salt mold) in the molecule.

[0112] As a giant-molecule color binder, cyanogen system compounds (dicyandiamide-formaldehyde polycondensation object etc.), a polyamine system compound [condensation product (dicyandiamide-diethylenetriamine polycondensation object etc.) etc. poly of aromatic series polyamine [, such as aliphatic series polyamine, such as diethylenetriamine, and a phenylenediamine, ], and dicyandiamide and C(Pori)2-4 alkylene polyamine] cation system compound, etc. can be illustrated, for example. As a poly cation system compound, for example An epichlorohydrin-JI C1-4 alkylamine addition polymer (epichlorohydrin-dimethylamine addition polymerization object etc.), the polymer (allylamine or the polymer of the salt --) of allylamine or its salt One to diaryl C4 alkylamine or the polymers of the salt (diaryl monomethylamine or polymer of the salt), such as a polymer of the poly allylamine or its hydrochloride, The polymer of JIARIRUJI C1-4 alkyl ammonium salt (polymer of diaryl dimethylammonium chloride etc.), A diaryl amine or the copolymer of the salt and sulfur dioxide (diaryl amine salt-2 sulfur-oxide copolymerization object etc.), A JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt-2 sulfur-oxide copolymer (diaryl dimethylammonium salt-2 sulfur-oxide copolymerization object etc.), JIARIRUJI C1-4 alkyl ammonium salt, a diaryl amine, its salt, or a copolymer with a derivative (copolymerization object of a diaryl dimethylammonium salt-diaryl amine hydrochloride derivative etc.), A JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt polymer (diaryl dimethylammonium salt polymerization object etc.), The 4th class salt polymerization object of dialkyl aminoethyl (meta) acrylate [the polymer of the 4th class salt of JI C1-4 alkyl alkyl aminoethyl (meta) acrylate] etc., JIARIRUJI C1-4 alkyl-ammonium-salt-acrylamide copolymers (diaryl dimethylammonium salt-acrylamide copolymer etc.), an amine-carboxylic-acid copolymer, etc. can be illustrated. These macromolecule color binders are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0113] the rate of a color fixing agent -- solid content conversion -- it is -- the membrane formation nature resinous principle 100 weight section -- receiving -- the 1 - 200 weight section (for example, 1 - 50 weight section) -- desirable -- the 5 - 150 weight section (for example, 5 - 40 weight section) -- it is 10 - 100 weight section (for example, 10 - 30 weight section) extent still more preferably, and is usually 10 - 60 weight section extent.

[0114] (Additive) The imprint layer may contain various additives, for example, other color fixing agents, stabilizing agents (an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, heat stabilizing agent, etc.), an antistatic agent, a flame retarder, lubricant, an anti blocking agent, a bulking agent, the coloring agent, the defoaming agent, the spreading nature amelioration agent, the thickener, etc. as occasion demands. The hot melt adhesive nature particle may contain tackifiers (rosin or its derivative, hydrocarbon system resin, etc.) and waxes other than the above-mentioned additive.

[0115] the coverage of an imprint layer -- 1 - 300 g/m<sup>2</sup> -- desirable -- 10 - 200 g/m<sup>2</sup> -- it is about two 50 - 150 g/m still more preferably. 5-200 micrometers, the thickness of an imprint layer is about 10-150 micrometers preferably, and is usually about 5-100 micrometers. In addition, the thickness of an imprint layer means the minimum thickness of the paint film formed using the paint containing a hot melt adhesive nature particle.

[0116] Moreover, on an imprint layer, a porous layer, a blocking prevention layer, a slippage layer, an antistatic layer, etc. may be formed as occasion demands.

[0117] In the imprint sheet of [protective layer] this invention, the protective layer which can exfoliate may be prepared to a base material between a base material and an imprint layer. After preparing a protective layer between a base material and an imprint layer and imprinting it to a transferred object, it has the role from which an imprint layer is protected. Wash-proof nature improves greatly by preparing a protective layer especially.

[0118] While being able to exfoliate from a base material and protecting an imprint layer, unless the quality of a transfer picture is barred greatly, the polymer (polymer which is non-adhesiveness especially and has flexibility and flexibility) which has various thermoplastics and thermosetting resin, especially membrane formation nature can be used for a protective layer. As thermoplastics, various resin, such as polyamide system resin, polyester system resin, styrene resin, polyolefine system resin, polycarbonate system resin, polyvinyl acetate system resin, acrylic resin, vinyl chloride system resin, and thermoplastic urethane system resin, is mentioned. As thermosetting resin, urethane system resin, epoxy system resin, phenol system resin, melamine system resin, urea system resin, silicone system resin, etc. are mentioned. these resin -- inside, wettability with a base material is high and the urethane system resin (for example, said thermoplastic urethane system resin) which can moreover protect an imprint layer effectively and/or cationic resin, especially cation mold thermoplasticity urethane system resin are desirable.

[0119] As urethane system resin, the resin of said instantiation can be used and the polyester mold urethane system resin which used polyester diol as a diol component at least, for example, especially the polyester mold urethane system resin obtained using the diol component which contains aliphatic series polyester diol 50% of the weight or more (for example, 75 % of the weight or more) are desirable as thermoplastic urethane system resin. Moreover, a diamine component is used as a chain expanding agent as occasion demands, and it is good also considering urethane system resin as thermoplastic elastomer. The elastomer which uses an

aliphatic series polyether and polyester as a soft segment, and uses the polyurethane unit of a short chain glycol as a hard segment as a thermoplastic urethane system elastomer, for example can be illustrated. As cation mold thermoplasticity urethane system resin, the urethane system polymer with which the 3rd class amino group or quaternary ammonium salt of said instantiation was introduced can be illustrated. [0120] the coverage of a protective layer -- 0.1 - 20 g/m<sup>2</sup> -- desirable -- 1-15g/m<sup>2</sup> -- it is about two 1 - 10 g/m still more preferably. 0.1-10 micrometers of thickness of a protective layer are about 1-5 micrometers preferably.

[0121] The imprint sheet of [manufacture approach] this invention can be manufactured by forming said imprint layer in one [ at least ] field of a base material. Said imprint layer can be formed in the mold-release characteristic side of a base material by applying the paint constituted from other components (color fixing agent etc.) by a hot melt adhesive nature particle, metal fine particles, a membrane formation nature resinous principle, and the need. A membrane formation nature resinous principle can usually be used with the gestalt of an aquosity solution or an emulsion. Therefore, the paint for imprint layers can be prepared by mixing other components with the aquosity solution or emulsion containing a membrane formation nature resinous principle, a hot melt adhesive nature particle, and metal fine particles as occasion demands. The solvent of an aquosity solution or an aquosity emulsion may be water independent, and may contain hydrophilic organic solvents, such as alcohols, as occasion demands.

[0122] What is necessary is just to apply said paint for imprint layers further in piles, after applying to the mold-release characteristic side of a base material the paint for protective layers which consisted of urethane system resin etc., drying it as occasion demands and forming a protective layer in it, when forming a protective layer.

[0123] The paint can be applied to one [ at least ] field of a base material by the approach of common use, for example, a roll coater, an air knife coating machine, a blade coating machine, the rod coating machine, the bar coating machine, the comma coating machine, a gravure coating machine, etc. Heating or drying temperature of a paint film can be suitably chosen with the melting point of a hot melt adhesive nature particle. For example, when using a hot melt adhesive nature particle (A) and a hot melt adhesive nature particle (B), you may choose from between both melting points suitably. That is, an imprint layer can be formed by drying preferably 50-150 degrees C of 60-120 degrees C of paint films still more preferably at the temperature of 70-100-degree-C (especially 70-90 degrees C) extent.

[0124] Thus, the formed imprint layer is suitable for forming an image with the ink jet method which the globule of ink (especially water color ink) is made to fly, and is recorded. A record image can be smoothly imprinted or transferred to a transferred object by making an imprint layer (or protective layer) exfoliate from a base material by suitable temperature (for example, 140-250 degrees C, preferably about 140-200 degrees C) and a suitable pressure (about 500-50,000Pa), after [ suitable ] carrying out time amount (for example, 5 seconds - about 1 minute) heating sticking by pressure, where an imprint layer is contacted to a transferred object. The imprint object containing a transfer picture may be heated as occasion demands, and may be made to construct a bridge.

[0125] -dimensional [ 2 ] or the three-dimensional structure object formed with various ingredients, such as fiber, paper, wood, plastics, and ceramics, as a transferred object can be used. Usually, cloth (for example, T-shirt etc.), a plastic film sheet, or paper is used as a transferred object. Since especially the image imprinted using the imprint sheet of this invention can form the metal tone image with which metallic luster was given, it fits the application asked for decorative effectiveness.

[0126]

[Effect of the Invention] If the imprint sheet of this invention is used, the image (metal tone image) which has the outstanding metallic luster can be formed simple to the transferred object of various classes. Moreover, it is compatible in metallic luster and the clear nature of an image. Moreover, even if it carries out hot printing to transferred objects (for example, clothing etc.), it excels in the stability of a paint film, especially a water resisting property and abrasion nature. Furthermore, while excelling in hot printing nature and an adhesive property, the aesthetic property of the transferred objects (for example, clothing etc.) with which hot printing of the imprint layer was carried out is excellent.

[0127]

[Example] This invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example. In addition, among a sentence, as long as there is no notice especially, the "section" is weight criteria. Moreover, the appraisal method of the contents of each component of the imprint layer of the imprint sheet obtained in the example and the various properties of an imprint sheet is as follows. In addition, the imprint layer was formed with 80-degree C heating.

[0128] (The contents of each component which constitutes an imprint layer and a protective layer)  
Nylon 12 Particle A: DAISERU Huels make, Vesta melt 430-P06, the melting point of 110 degrees C, 60 micrometer Nylon 12 particle [ of mean diameters ] B:DAISERU Huels make, P1, the melting point of 76 degrees C, 100 micrometer metal fine particles of Vesta melt 640-mean diameters: The Toyo Aluminium K.K.

make, an aluminium powder (the pitch diameter of 20 micrometers, thickness of 2 micrometers)  
 Urethane system resin emulsion: The product made from New Nakamura Chemistry, SP resin ME-307  
 polyethylene-glycol:Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, the product made from PEG4000S color fixing  
 agent:SENKA, PAPIOGEN P109, quarternary-ammonium-salt inclusion cationic urethane system resin  
 emulsion:Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, F-8559D.

[0129] (The image formation approach) The ink jet printer (the Seiko Epson make, PM-770C) was used, cyanogen, yellow, a Magenta, black, light cyanogen, a light Magenta, and dark yellow ink were used for the imprint sheet obtained in the example, the predetermined pattern was printed, and the record image was formed.

[0130] (The imprint approach) The printing side was turned down after printing on an imprint sheet, and it placed on the card white T-shirt (made in Seitaro Arai Store, L size). From on this imprint sheet, the iron (the Toshiba Corp. make, TAD23) was applied, applying a 98 Ns (10kgf) load. The time amount which applied the iron changed the part every 5 seconds, and was for a total of 4 minutes. Furthermore, the release paper was removed after cooling enough the imprint sheet and T-shirt which applied the iron.

[0131] (The wash approach) 15g neutral detergent was put in after an imprint and into 15l. of 30-degree C warm water, and it washed in [ washing ] 15 minutes, in [ rinse ] 11 minutes, and in [ dehydration ] 5 minutes. It seasoned naturally, after repeating this cycle 5 times.

[0132] (Wash-proof nature) The transfer picture section was visually observed after wash, and the following criteria estimated wash-proof nature.

[0133]

O x to fade is accepted to be to \*\*:transfer picture section from which :transfer picture section hardly changes : the transfer picture section has separated from the T-shirt.

[0134] (Color enhancement of the image after an imprint) Cyanogen, a Magenta, yellow, and the solid section of black were printed, after the imprint, visual observation was carried out and the following criteria estimated.

[0135]

O : the color of an image cannot distinguish clearly the color of x:image with a little thin color of \*\*:image which can be distinguished easily.

[0136] (Metal tone degree) Visual observation of the membranous front face was carried out after the imprint, and the following criteria estimated.

[0137]

O x which :metal tone degree is high, and light is often reflecting, and is shining : it is not a metal tone.

[0138] (Printer \*\*\*\*\*) The imprint sheet was printed by ten-sheet continuation, and said ink jet printer (the Seiko Epson make, PM-770C) estimated the degree of a poor feed, such as un-feeding paper and a paper jam, on the following criteria.

[0139]

O :-feeding[ poor ]-less \*\*:un-feeding paper -- two or less sheet generating x: -- a paper jam -- generating or un-feeding paper -- three or more sheet generating.

[0140] It mixed at a rate (solid content conversion) which shows the component shown in one to example 11 table 1 in Table 1, and aquosity coating liquid was prepared. The imprint sheet which has the basis weight of 37g/the imprint layer of m<sub>2</sub> was obtained by applying this aquosity coating liquid by 116g of coverage/, and m<sub>2</sub> on spreading stencil paper (the LINTEC Corp. make, BK6RB (S5)), and drying at 80 degrees C. In addition, the basis weight of a protective layer is 7 g/m<sup>2</sup>. The evaluation result of the obtained imprint sheet is shown in Table 1.

[0141]

[Table 1]

表 1

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
転写層 処方 (重量部)	ナイロン12粒子A	80	49	79	48	40	25	49	80	44	40	25
	ナイロン12粒子B	—	—	1	1	40	24	—	—	—	40	24
	金属粉体	5	40	5	40	5	40	40	0.5	45	5	40
	ウレタン系樹脂エマルジョン	5	4	5	4	5	4	4	6.5	4	5	4
	ポリエチレンクリコール	5	4	5	4	5	4	4	6.5	4	5	4
	染料定着剤	5	3	5	3	5	3	3	6.5	3	5	3
粒子A/粒子B(重量比)		100/0	100/0	99/1	98/2	50/50	51/49	100/0	100/0	100/0	50/50	51/49
保護層処方 (重量部)	かわん性ウレタン系樹脂 エマルジョン	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
性能	耐洗滌性	○	○	○	○	○	○	△	○	×	△	△
	画像発色性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
	メタル調度合い	△	○	△	○	△	○	○	×	○	△	○
	プリンター通紙性	△	△	○	○	○	○	△	△	△	○	○

[0142] Examples 1–11 are excellent in various properties, and excellent in the balance of various properties with especially the examples 3–6 that prepared the protective layer using two kinds of nylon particles so that clearly from the result of Table 1.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-312195

(P2003-312195A)

(43)公開日 平成15年11月6日 (2003.11.6)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B 44 C 1/17  
B 41 J 2/01  
B 41 M 5/00

識別記号

F I

テマコト<sup>\*</sup>(参考)

B 44 C 1/17  
B 41 M 5/00  
B 41 J 3/04

B 2 C 05 6  
A 2 H 08 6  
B 3 B 00 5

101Y  
101Z

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願2002-122367(P2002-122367)

(22)出願日

平成14年4月24日 (2002.4.24)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社  
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 中西 秀生

大阪府高石市綾園2-14-3

(74)代理人 100090686

弁理士 鐘田 充生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 転写シート

(57)【要約】

【課題】 様々な種類の被転写体に対して、優れた金属光沢を有する画像を形成できる転写シートを提供する。

【解決手段】 基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつ画像を形成可能な転写層とで構成されたシートであって、前記転写層が、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含むメタル調転写シートを調製する。前記転写層は多孔質であってもよい。前記ホットメルト接着性粒子はポリアミド系樹脂粒子で構成されていてもよい。前記ポリアミド系樹脂粒子の末端カルボキシル基濃度は10mg当量/kg以上程度である。前記ホットメルト接着性粒子の平均粒径は30~150μm程度である。前記金属粉体は、アルミニウム、銅、亜鉛などで構成されていてもよい。前記金属粉体は、板状金属粉体で構成されていてもよい。前記転写シートにおいて、基材と転写層との間に、前記基材に対して剥離可能な保護層が設けられていてもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつ画像を形成可能な転写層とで構成されているシートであって、前記転写層が、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写シート。

【請求項2】 転写層が多孔質である請求項1記載の転写シート。

【請求項3】 ホットメルト接着性粒子がポリアミド系樹脂粒子で構成されている請求項1記載の転写シート。

【請求項4】 ポリアミド系樹脂粒子の末端カルボキシル基濃度が10mg当量/kg以上である請求項1記載の転写シート。

【請求項5】 ホットメルト接着性粒子の平均粒径が30~150μmである請求項1記載の転写シート。

【請求項6】 転写層が、所定の加熱温度で形成された層であって、ホットメルト接着性粒子が、前記加熱温度を超える融点を有するホットメルト接着性粒子(A)と、前記加熱温度以下の融点を有するホットメルト接着性粒子(B)とを含む請求項1記載の転写シート。

【請求項7】 金属粉体が、アルミニウム、銅及び亜鉛から選択された少なくとも一種で構成されている請求項1記載の転写シート。

【請求項8】 金属粉体が板状金属粉体で構成されている請求項1記載の転写シート。

【請求項9】 金属粉体が、平面部の平均径5~100μm、厚み0.01~5μmを有する板状金属粉体で構成されている請求項1記載の転写シート。

【請求項10】 転写層が、さらに成膜性樹脂成分を含む請求項1記載の転写シート。

【請求項11】 基材と転写層との間に、前記基材に対して剥離可能な保護層が設けられている請求項1記載の転写シート。

【請求項12】 成膜性樹脂成分100重量部に対して、ホットメルト接着性粒子を150~3000重量部、金属粉体を5~2000重量部の割合で含む請求項10記載の転写シート。

【請求項13】 ホットメルト接着性粒子と金属粉体との割合(重量比)が、ホットメルト接着性粒子/金属粉体=99/1~30/70である請求項1記載の転写シート。

【請求項14】 基材と、この基材に対して剥離可能な転写層とで構成されるシートであって、前記転写層が、平均粒径40~80μmのポリアミド系ホットメルト接着性粒子、平面部の平均径10~50μm及び厚み0.1~3μmを有する板状金属粉体、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ポリエステル型ウレタン系樹脂及びカチオン性化合物で構成され、かつホットメルト接着性粒子の末端カルボキシル基濃度が50mg当量/kg以上であり、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂及びポリエステル型ウレタン系樹脂の合計100重量部に

対して、ホットメルト接着性粒子を200~1000重量部、金属粉体10~1000重量部、カチオン性化合物を5~150重量部の割合で含む転写シート。

【請求項15】 基材の離型性面に、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層を形成する転写シートの製造方法。

【請求項16】 基材の離型性面に、保護層を形成した後、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層を形成する転写シートの製造方法。

10 【請求項17】 請求項1記載の転写シートの転写層にインクジェット記録方式で画像を記録し、その転写層を、被転写体と接触させて加熱した後、基材から剥離して、被転写体に記録画像を転写する方法。

【請求項18】 請求項17記載の転写方法により記録画像が形成された布帛又は衣類。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットプリンターなどで記録画像を形成した後、衣類などの被転写体にその記録画像を転写して、金属光沢を有する転写画像を形成するためのメタル調転写シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、布地、陶器、木材、樹脂等の基材に対して、金属光沢を付与する方法としては、スクリーン印刷などによって、金属粉体を含有する層を基材上に形成する方法が用いられている。しかし、スクリーン印刷では、画像毎にスクリーン版を作製しなければならないうえに、処理工程も多く、煩雑である。

【0003】一方、特開平8-39950号公報及び特開平8-267927号公報には、基材シートの少なくとも一方の面に、金属粉体を含む熱溶融性インク層が形成された熱転写シートが開示されている。しかし、これらの熱転写シートでは、サーマルヘッドやレーザー等の加熱手段による熱転写プリンターを用いて、熱溶融性インク層の剥離転写とともに画像が形成されるため、画像を形成するための被転写体の種類が限定される。

【0004】特開2000-43402号公報には、紙、フィルム、シート、布帛等の基材面上に、インクジェットインキ受容層を設けたインクジェット記録用シートにおいて、前記インクジェットインキ受容層が光輝性金属粉体を含有するインクジェット記録用シートが開示されている。しかし、この記録用シートにおいては、インキ受容層を基材から剥離して転写することは考慮されていない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、様々な種類の被転写体に対して、優れた金属光沢を有する画像(メタル調画像)を形成できる転写シート及びその製造方法、並びにこのシートを用いた記録画像の50 転写方法を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、優れた金属光沢を有するともに、鮮明な画像を発色できる転写シート及びその製造方法、並びにこのシートを用いた記録画像の転写方法を提供することにある。

【0007】本発明のさらに他の目的は、優れた金属光沢を有する画像を簡便に形成できる転写シート及びその製造方法、並びにこのシートを用いた記録画像の転写方法を提供することにある。

【0008】本発明の別の目的は、被転写体（例えば、衣類など）へ熱転写しても、塗膜の安定性、特に、耐水性や擦傷性に優れるメタル調転写シート及びその製造方法、並びにこのシートを用いた記録画像の転写方法を提供することにある。

【0009】本発明のさらに別の目的は、熱転写性及び接着性に優れているとともに、転写層が熱転写された被転写体（例えば、衣類など）の風合いが優れるメタル調転写シート及びその製造方法、並びにこのシートを用いた記録画像の転写方法を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために銳意検討の結果、基材上にホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層を形成した転写シートを用いると、様々な種類の被転写体に対して、優れた金属光沢を有する画像を形成できることを見出し、本発明を完成した。

【0011】すなわち、本発明の転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつ画像を形成可能な転写層とで構成されているシートであって、前記転写層が、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む。前記転写層は多孔質であってもよい。前記ホットメルト接着性粒子はポリアミド系樹脂粒子で構成されていてもよい。前記ポリアミド系樹脂粒子の末端カルボキシル基濃度は10mg当量/kg以上（特に50mg当量/kg以上）程度である。前記ホットメルト接着性粒子の平均粒径は30～150μm（特に40～80μm）程度である。前記転写層は、所定の加熱温度で形成された層であって、ホットメルト接着性粒子が、前記加熱温度を超える融点を有するホットメルト接着性粒子(A)と、前記加熱温度以下の融点を有するホットメルト接着性粒子(B)とを含んでいてもよい。前記金属粉体は、アルミニウム、銅、亜鉛などで構成されていてもよい。前記金属粉体は、板状金属粉体、好ましくは平面部の平均径5～100μm（特に10～80μm）及び厚み0.01～5μm（特に0.05～3μm）程度を有する板状金属粉体で構成されていてもよい。前記転写層は、さらに成膜性樹脂成分を含んでもよい。前記転写シートにおいて、基材と転写層との間に、前記基材に対して剥離可能な保護層が設けられていてもよい。前記成膜性樹脂成分100重量部に対して、ホットメルト接着性粒子を150～3000重量部（特に200～1000重量

部）、金属粉体を5～2000重量部（特に10～100重量部）程度の割合で含んでもよい。前記ホットメルト接着性粒子と金属粉体との割合（重量比）は、ホットメルト接着性粒子／金属粉体=99/1～30/70程度である。

【0012】本発明には、基材の離型性面に、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層を形成する転写シートの製造方法も含まれる。また、本発明には、基材の離型性面に、保護層を形成した後、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層を形成する転写シートの製造方法も含まれる。

【0013】本発明には、前記転写シートの転写層にインクジェット記録方式で画像を記録し、その転写層を、被転写体と接触させて加熱した後、基材から剥離して、被転写体に記録画像を転写する方法も含まれる。また、本発明には、前記転写方法により記録画像が形成された布帛又は衣類も含まれる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】本発明の転写シートは、基材と、この基材に対して剥離可能であり、かつホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含む転写層とで構成されている。

【0015】【基材】基材としては、転写層（又は保護層）に対して剥離可能である限り、不透明、半透明や透明な基材が使用できる。基材としては、通常、離型性基材、例えば、離型処理紙（離型紙）、離型処理していてもよい合成紙、化学繊維紙、プラスチックフィルム等が挙げられる。

【0016】合成紙としては、ポリプロピレン、ポリスチレン等を用いた各種合成紙等が挙げられる。

【0017】化学繊維紙としては、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維等の化学繊維を原料とした各種化学繊維紙が挙げられる。

【0018】プラスチックフィルムを構成するポリマーとしては、種々の樹脂（熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂）が使用でき、通常、熱可塑性樹脂が使用される。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂（ポリプロピレンなどのポリC<sub>2</sub>-<sub>n</sub>オレフィン系樹脂など）、セルロース誘導体（酢酸セルロースなどのセルロースエステル等）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート、又はこれらのコポリエステル等）、ポリアミド系樹脂（ポリアミド6、ポリアミド6/6等）、ビニルアルコール系樹脂（ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのフィルムのうち、通常、ポリプロピレン、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂等が

50 使用され、特に、機械的強度、耐熱性、作業性等の点か

らポリエステル（特にポリエチレンテレフタートなど）が好ましい。

【0019】基材の厚みは、用途に応じて選択でき、通常、10～250μm、好ましくは15～200μm程度である。

【0020】離型性は、慣用の方法、例えば、離型剤（ワックス、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、シリコーンオイル等）で基材を処理したり、基材に含有させることにより付与できる。紙の場合は、例えば、目止め処理（例えば、クレイコートなど）をした後、離型剤（例えば、シリコーンオイルなど）で被覆することにより離型性を付与できる。プラスチックフィルムには、必要に応じて、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等）、滑剤、結晶核剤、充填剤、顔料等の慣用の添加剤を添加してもよい。

【0021】〔転写層〕本発明の転写シートにおいて、転写層は、ホットメルト接着性粒子及び金属粉体を含み、さらに成膜性樹脂成分、染料定着剤を含んでいてもよい。

【0022】（ホットメルト接着性粒子）本発明では、ホットメルト接着性粒子と金属粉体とを組み合わせて用いることにより、メタル調シートであってもインク吸収性に優れ、良好な転写画像を形成できる。ホットメルト接着性樹脂としては、熱接着性を有する樹脂である限り、特に制限されず、例えば、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂等が例示できる。

#### 【0023】（1）ポリアミド系樹脂

熱接着性のポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂、ポリアミド系エラストマー（例えば、ポリオキシアルキレンジアミンをソフトセグメントとして用いたポリアミドなど）等が挙げられる。これらのポリアミド系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいポリアミド系樹脂には、ナイロン11及びナイロン12から選択された少なくとも一方の単位を有するナイロン（例えば、ナイロン11、ナイロン12等のホモポリアミド、ナイロン6/11、ナイロン6/12、ナイロン66/12、ダイマー酸とジアミンとラウロラクタム又はアミノウンデカン酸との共重合体等のコポリアミド）、ダイマー酸とジアミンとの反応により生成するポリアミド樹脂等が含まれる。

#### 【0024】（2）熱可塑性ポリウレタン系樹脂

熱可塑性ポリウレタン系樹脂としては、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られる熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーが例示できる。

【0025】ジイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネー

ト、トリレンジイソシアネート等）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等）等が例示できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。ジイソシアネート成分

10 単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0026】ジオール成分としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール（ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど）等が例示できる。ジオール成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0027】ポリエステルジオールは、ジオール、ジカルボン酸又はその反応性誘導体（低級アルキルエステル、酸無水物）との反応に限らず、ラクトンから誘導してもよい。ジオールには、例えば、脂肪族ジオール（例

20 えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブantanジオール、1,4-ブantanジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のC<sub>2</sub>-<sub>10</sub>アルキレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシC<sub>2</sub>-<sub>10</sub>アルキレングリコール等）、脂環式ジオール、芳香族ジオール等が含まれる。これらのジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオールは、必要により、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオールと併用してもよい。ジカルボン酸には、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等のC<sub>4</sub>-<sub>11</sub>脂肪族ジカルボン酸など）、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）等が含まれる。これらのジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要により、トリメリット酸などの多価カルボン酸と併用してもよい。ラクトンには、例えば、ブチロラクトン、バレロラクトン、カブロラクトン、ラウロラクトン等が含まれる。これらのラクトンは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

30 【0028】これらの熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0029】これらの熱可塑性ポリウレタン系樹脂のうち、少なくともポリエステルジオールをジオール成分として用いたポリエステル型ウレタン系樹脂、特に脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上（例えば、75重量%以上）含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。また、必要により40 ジアミン成分を鎖伸長剤として使用して、ウレタン系樹

50

脂を熱可塑性エラストマーとしてもよい。熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、例えば、脂肪族ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとし、短鎖グリコールのポリウレタン単位をハードセグメントとするエラストマーなどが例示できる。

#### 【0030】(3) ポリエステル系樹脂

熱接着性のポリエステル系樹脂としては、少なくとも脂肪族ジオール又は脂肪族ジカルボン酸を用いたホモポリエステル樹脂又はコポリエステル樹脂、ポリエステル系エラストマーが例示できる。

【0031】前記ホモポリエステル樹脂には、例えば、脂肪族ジオール（前記ポリウレタン系樹脂の項で述べたC<sub>2-10</sub>アルキレンジオール、ポリオキシC<sub>2-10</sub>アルキレングリコール）と、脂肪族ジカルボン酸（前記C<sub>4-11</sub>脂肪族ジカルボン酸など）と、必要によりラクトンとの反応により生成する飽和脂肪族ポリエステル樹脂が含まれる。

【0032】前記コポリエステル樹脂には、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートの構成成分（ジオール及び／又はテレフタル酸）の一部を他のジオール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブantanジオール等のC<sub>2-6</sub>アルキレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等）又はジカルボン酸（前記脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸等の非対称型芳香族ジカルボン酸など）若しくはラクトン（ブチロラクトン、バレロラクトン、カブロラクトン、ラウロラクトン等）で置換した飽和ポリエステル樹脂が含まれる。

【0033】ポリエステル系エラストマーとしては、C<sub>2-10</sub>アルキレンアリレート（エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート等）をハードセグメントとし、（ポリ）オキシアルキレングリコールなどをソフトセグメントとするエラストマーなどが例示できる。

【0034】ポリエステル系樹脂としては、ウレタン結合を含むポリエステル樹脂、例えば、ポリエステル樹脂を前記ジイソシアネートで高分子量化した樹脂を使用してもよい。

【0035】これらのポリエステル系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

#### 【0036】(4) オレフィン系樹脂

熱接着性のオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のα-オレフィン（特に、α-C<sub>2-10</sub>オレフィン）の単独又は共重合体、オレフィン系エラストマーが例示できる。

【0037】α-オレフィンの単独又は共重合体としては、例えば、ポリオレフィン（低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン等のポリエチレン、エチレン-

プロピレン共重合体、アタクチックポリプロピレン等）、変性ポリオレフィン〔エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-（4-メチルベンテン-1）共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体又はそのアイオノマー、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などのエチレン-（メタ）アクリレート共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、無水マレイン酸グラフトポリプロピレン等〕等が挙げられる。オレフィン系エラストマーとしては、ポリエチレンやポリプロピレンをハードセグメントとし、エチレン-プロピレンゴム（EPR）やエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）をソフトセグメントとするエラストマーなどが挙げられる。

【0038】これらのオレフィン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのオレフィン系樹脂のうち、熱接着性の点から、変性ポリオレフィンが好ましい。

【0039】これらのホットメルト接着性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ホットメルト接着性樹脂は、通常、水不溶性である。ホットメルト接着性樹脂は、末端に反応性基（カルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、イソシアネート基、シリル基等）を有する反応性ホットメルト接着性樹脂であってもよい。これらのホットメルト接着性樹脂の軟化点は、70～180°C（特に100～150°C）程度が好ましい。

【0040】これらのホットメルト接着性樹脂のうち、ポリアミド系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂が好ましく、被転写体が衣類などの布帛である場合、熱転写性、転写画像の耐久性（耐洗濯性や耐水性など）及び風合いの点から、ポリアミド系樹脂及び熱可塑性ウレタン系樹脂（例えば、ポリアミド系樹脂）が特に好ましい。

【0041】ホットメルト接着性粒子の平均粒径は、例えば、10～200μm、好ましくは30～150μm、さらに好ましくは40～120μm（特に50～110μm）程度である。

【0042】金属粉体との接着性を向上させる点から、酸価の高いホットメルト接着性粒子を用いるのが好ましい。例えば、ポリアミド系樹脂の場合、末端カルボキシル基濃度は、例えば、10mg当量/kg以上（例えば、10～250mg当量/kg）、好ましくは50mg当量/kg以上（例えば、50～250mg当量/kg）、さらに好ましくは100mg当量/kg以上（例えば、100～250mg当量/kg）程度である。

【0043】さらに、ホットメルト接着性粒子は、転写層の加熱温度を超える融点を有するホットメルト接着性微粒子(A)と、前記加熱温度以下の融点を有するホットメルト接着性微粒子(B)とを含むのが好ましい。転写層の加熱温度は、通常、シート上に塗布した転写層を乾燥

し、成膜するための温度（例えば、70～90°C程度）である。

【0044】(A) ホットメルト接着性粒子

ホットメルト接着性粒子(A)は、主に転写層に高度なインク吸収性を付与するとともに、転写層に高度なホットメルト接着性も付与する。

【0045】ホットメルト接着性粒子(A)の融点は、前記加熱温度を超えるべく、前記加熱温度によって異なるが、例えば、85～200°C、好ましくは90～170°C（例えば、90～150°C）、さらに好ましくは90～120°C（特に100～120°C）程度である。ホットメルト接着性粒子(A)は、融点が前記加熱温度よりも高いため、転写層の製造工程において溶融されることなく、粒子の形状で存在し、シート表面に凹凸形状を形成する。

【0046】ホットメルト接着性粒子(A)は、転写層の表面から突出させてホットメルト接着性を有効に発現させるため、転写層の厚みよりも平均粒子径が大きな粉粒状樹脂で構成してもよい。粒子の平均粒径は、例えば、10～200μm、好ましくは30～100μm、さらに好ましくは40～80μm（特に50～70μm）程度である。

【0047】また、ホットメルト接着性粒子(A)は、吸油量50ml/100g以上（ホットメルト接着性粒子(A1)と、吸油量50ml/100g未満のホットメルト接着性粒子(A2)とで構成されていてもよい。

【0048】ホットメルト接着性粒子(A1)の吸油量は、50ml/100g以上（例えば、70～500ml/100g）、好ましくは75ml/100g以上（例えば、100～300ml/100g）程度である。なお、吸油量は、JIS K 5107に準拠し、あまに油を用いて測定した値である。

【0049】また、ホットメルト接着性粒子(A1)の比表面積は、5～100m²/g（例えば、10～50m²/g）、好ましくは10～40m²/g程度である。

【0050】このような性質を満たすホットメルト接着性粒子(A1)は、多孔質ホットメルト接着性粒子である。

【0051】ホットメルト接着性粒子(A2)の吸油量は、50ml/100g未満、好ましくは48ml/100g以下（例えば、10～47ml/100g程度）である。

【0052】ホットメルト接着性粒子(A1)とホットメルト接着性粒子(A2)との割合（重量比）は、(A1)/(A2)=80/20～1/99、好ましくは60/40～5/95、さらに好ましくは40/60～10/90（特に30/70～15/85）程度である。

【0053】(B) ホットメルト接着性微粒子

ホットメルト接着性微粒子(B)は、転写層からホットメルト接着性粒子(A)の脱落を防止して、プリンター内部での走行安定性を高めるとともに、ホットメルト接着性

を付与する。

【0054】ホットメルト接着性粒子(B)の融点は、前記加熱温度以下であり、加熱温度で溶融可能であればよく、前記加熱温度によって異なるが、例えば、40～80°C、好ましくは50～80°C、さらに好ましくは60～80°C程度である。ホットメルト接着性粒子(B)は、前記加熱温度以下の融点を有しているため、転写層の製造工程において溶融されて成膜に関与するためか、ホットメルト接着性粒子(A)を転写層に安定に保持させる。

【0055】ホットメルト接着性粒子(B)の平均粒径は、特に制限されず、1～300μm程度の範囲から適宜選択でき、通常、ホットメルト接着性粒子(A)と同様に、10～200μm、好ましくは30～100μm、さらに好ましくは40～80μm程度である。

【0056】ホットメルト接着性粒子(A)の融点と、ホットメルト接着性粒子(B)の融点との差は、5°C以上（例えば、5～100°C）、好ましくは10°C以上（例えば、10～70°C）、さらに好ましくは20～70°C（例えば、20～50°C）、特に30～70°C（例えば、30～50°C）程度である。

【0057】ホットメルト接着性粒子(A)とホットメルト接着性粒子(B)との割合（重量比）は、前者/後者=99.5/0.5～50/50、好ましくは99/1～70/30、さらに好ましくは99/1～80/20（特に95/5～80/20）程度である。

【0058】ホットメルト接着性粒子の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して10～500重量部程度の範囲から選択できるが、転写層に多孔質性を付与するためには、成膜性樹脂成分に対してホットメルト接着性粒子の割合が多い方が好ましく、例えば、150～3000重量部、好ましくは200～1000重量部、さらに好ましくは300～1000重量部程度である。

【0059】このように、成膜性樹脂成分に対するホットメルト接着性粒子の割合を多くすると、転写層の多孔質性を増大することができる。転写層を多孔質にすることによって、インクの吸収性が向上するとともに、熱転写後に転写層が収縮して、画像の鮮明性や金属光沢性が向上する。

【0060】(金属粉体) 金属粉体は、転写層に金属光沢を付与できる限り、特に限定されないが、高い光沢性を有する金属単体、合金、金属酸化物、金属硫化物などで構成された粉体が使用でき、通常、金属単体又は合金で構成された金属粉体が使用される。金属単体としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、バラジウム、銀、インジウム、スズ、白金、金、水銀、鉛などが例示できる。合金としては、前記金属単体から選択された二種以上を組み合わせた合金が使用でき、例えば、黄銅（ブロンズ）やステンレスなどが例示

50

できる。なお、合金は、光沢性の低い金属との合金であってもよい。これらの金属粉体のうち、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、銅、亜鉛、銀、スズ、金（特にアルミニウムなど）などの金属単体や、前記金属単体から選択された少なくとも二種を組み合わせた合金（例えば、銅と亜鉛との合金である黄銅）で構成された金属粉末が好ましい。さらに、金属粉体は、ホットメルト接着性粒子や成膜性樹脂成分などの接着性を向上させるために、カップリング剤や表面処理剤で処理してもよい。

【0061】金属粉体の形状は、特に限定されず、板状、線状などが例示できるが、金属光沢に必要な隠蔽性の点から、板状（又は鱗片状）が好ましい。板状金属粉体において、平面部の平均径は、例えば、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度であり、厚みは、例えば、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度である。さらに、平面部の平均径において、長径と短径との比は、長径／短径 =  $20/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $10/1 \sim 1/1$ 、さらに好ましくは $5/1 \sim 1/1$ （特に $3/1 \sim 1/1$ ）程度である。

【0062】これらの金属粉体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0063】ホットメルト接着性粒子の平均粒径と、金属粉体の平面部の平均径との比は、前者／後者 =  $1/5 \sim 20/1$ 、好ましくは $1/3 \sim 15/1$ 、さらに好ましくは $1/2 \sim 10/1$ （特に $1/1 \sim 5/1$ ）程度である。両者の平均粒径の比がこのような範囲にあると、金属粉体による金属光沢性とホットメルト接着性粒子による熱転写性とのバランスが良好となる。

【0064】ホットメルト接着性粒子と金属粉体との割合（重量比）は、ホットメルト接着性粒子／金属粉体 =  $99/1 \sim 30/70$ 、好ましくは $98/2 \sim 40/60$ 、さらに好ましくは $97/3 \sim 50/50$ 程度である。

【0065】金属粉体の割合は、固形分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して、 $1 \sim 5000$ 重量部、好ましくは $5 \sim 2000$ 重量部、さらに好ましくは $10 \sim 1000$ 重量部程度である。

【0066】（成膜性樹脂成分）成膜性樹脂成分は、成膜性を有する限り、特に制限されず、種々の熱可塑性樹脂（例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、セルロース誘導体、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等）、熱硬化性樹脂等が使用できる。これらの成膜性樹脂成分のうち、親水性高分子、ウレタン系樹脂及び熱硬化性又は架橋性樹脂から選択された少なくとも一種が好ましい。成膜性樹脂成分も前記ホットメルト接着性粒子と同様に、金属粉体との接着性の点からは、

酸価の高い樹脂成分を用いるのが好ましい。これらの成膜性樹脂成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0067】（1）親水性高分子

転写層は、インク保持性を良好にするため、親水性高分子を含んでいてもよい。

【0068】親水性高分子には、水に対して親和性を有する種々の高分子、例えば、水溶性高分子、水分散性高分子、水不溶性であって吸水性を有する高分子が含まれる。

【0069】親水性高分子としては、例えば、ポリオキシアルキレングリコール系樹脂（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキシド-ブロビレンオキシドブロック共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等のポリオキシC<sub>2..</sub>アルキレングリコールなど）、アクリル系重合体〔ポリ（メタ）アクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチル（メタ）アクリル酸共重合体、アクリル酸-ポリビニルアルコール共重合体等〕、ビニルエーテル系重合体（ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル、C<sub>1..6</sub>アルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体等）、スチレン系重合体〔スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、ポリスチレンスルホン酸又はその塩等〕、酢酸ビニル系重合体（酢酸ビニル-（メタ）アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸メチル共重合体等）、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体等）、セルロース誘導体（メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル、セルロースアセテート等のセルロースエ斯特等）、親水性天然高分子又はその誘導体（アルギン酸又はその塩、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、デキストリン等）、窒素含有重合体（又はカチオン性ポリマー）又はその塩〔ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドなどの4級アンモニウム塩、ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート塩酸塩、ポリビニルビリジン、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、ポリビニルビロリドン等〕等が挙げられる。親水性高分子の塩（特にカルボキシル基又はスルホン酸基の塩）としては、アンモニウム塩、アミン塩、ナトリウムなどのアルカリ金属塩等が含まれる。これらの親水性高分子は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0070】これらの親水性高分子のうち、ヒドロキシル基含有親水性高分子〔ポリオキシアルキレングリコール系樹脂、ビニルアルコール系重合体（ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール）、セルロース誘導

50 体（ヒドロキシエチルセルロースなど）等〕、カルボキ

シル基含有親水性高分子（アクリル系重合体など）、窒素含有重合体（カチオン性ポリマー、ポリビニルビロリドン等）、特にポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましい。ポリオキシアルキレングリコール系樹脂としては、オキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール系樹脂が好ましく、例えば、ポリエチレングリコール（単独重合体）や、エチレンオキシドと、 $C_{1-4}$ アルキレンオキシド、ヒドロキシル基含有化合物（グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ビスフェノールA等の多価アルコールなど）、カルボキシル基含有化合物（酢酸、プロピオン酸、酪酸等の $C_{2-4}$ カルボン酸など）及びアミノ基含有化合物（アミン、エタノールアミンなど）から選択された少なくとも一種との共重合体等が例示できる。親水性高分子の重量平均分子量は、100～50000、好ましくは500～10000、さらに好ましくは1000～5000程度である。

#### 【0071】(2) ウレタン系樹脂

転写層は、風合い（柔らかさ）を良好にするため、さらにウレタン系樹脂を含んでいてもよい。

【0072】ウレタン系樹脂は、例えば、ジイソシアネート成分と、ジオール成分との反応により得られるウレタン系重合体で構成され、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用してもよい。

【0073】ジイソシアネート成分としては、芳香族ジイソシアネート（例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート等）、芳香脂肪族ジイソシアネート（例えば、キシリレンジイソシアネートなど）、脂環式ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネートなど）、脂肪族ジイソシアネート（例えば、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等）等が例示できる。ジイソシアネート成分は、アダクト体であってもよく、必要によりトリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネート成分と併用してもよい。ジイソシアネート成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

【0074】ジオール成分としては、例えば、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカーボネートジオール等が例示できる。ジオール成分は、単独で又は二種以上で組み合わせて使用できる。

【0075】ポリエステルジオールは、ジオール、ジカルボン酸又はその反応性誘導体（低級アルキルエステル、酸無水物）との反応に限らず、ラクトンから誘導してもよい。ジオールには、例えば、脂肪族ジオール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の $C_{2-10}$ アルキレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のポリ

オキシ $C_{1-4}$ アルキレングリコール等）、脂環式ジオール、芳香族ジオール等が含まれる。ジオールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジオールは、必要により、トリメチロールプロパン、ペントエリスリトール等のポリオールと併用してもよい。ジオールは、通常、脂肪族ジオールである。

【0076】ジカルボン酸としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸（例えば、アジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の $C_{4-14}$ 脂肪族ジカルボン酸など）、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸（例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等）等が例示される。ジカルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。ジカルボン酸は、必要により、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸と併用してもよい。

【0077】ラクトンには、例えば、ブチロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、ラウロラクトン等が含まれ、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0078】ウレタン系樹脂は、ジオール成分としてボリエーテルジオール（ポリオキシテトラメチレングリコールなど）を用いたボリエーテル型ウレタン系樹脂であってもよいが、少なくともポリエステルジオール（特に、脂肪族成分を主たる反応成分とする脂肪族ポリエステルジオール）を用いたポリエステル型ウレタン系樹脂（例えば、1, 4-ブタンジオールなどの $C_{2-6}$ アルキレンジオールと、アジピン酸などの $C_{4-12}$ 脂肪族ジカルボン酸、及びイソフタル酸又はフタル酸との反応により得られるポリエステルジオールや前記ラクトンから誘導されるポリエステルジオールを用い、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートと反応させたウレタン樹脂など）であるのが好ましい。

【0079】ウレタン系樹脂は、有機溶媒溶液、水溶液、水性エマルジョンとして用いることが好ましい。ウレタン系樹脂の水溶液又は水性エマルジョンは、ウレタン系樹脂を、乳化剤を用いて、溶解又は乳化分散させて調製してもよく、ウレタン系樹脂の分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基等のイオン性官能基を導入し、アルカリや酸を用いて、ウレタン系樹脂を溶解又は分散させることにより調製してもよい。このような分子内に遊離のカルボキシル基や3級アミノ基が導入されたウレタン系樹脂は、ジイソシアネート成分と、遊離のカルボキシル基又は3級アミノを有するジオール（特に高分子ジオール）成分との反応により得られるウレタン系樹脂で構成される。なお、前記遊離のカルボキシル基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、例えば、ジオール成分と、3以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸又はその無水物（例えば、無水ピロメリット酸などの4塩基酸無水物など）や、スルホン酸基を有する多価カルボン酸（スルホイソフタル酸など）との反応、

50 開始剤としてジメチロールプロピオニ酸などを用い、ラ

クトンを開環重合する方法などにより得られる。また、3級アミノ基を有するジオール（特に高分子ジオール）は、開始剤としてN-メチルジエタノールアミンなどを用い、アルキレンオキサイドやラクトンを開環重合することにより調製できる。第3級アミノ基は4級アンモニウム塩を形成してもよい。このような3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体〔カチオン型のウレタン系樹脂（カチオン性ウレタン系樹脂）〕は、例えば、F-8559D（第一工業製薬（株）製）、バーマリンUC-20（三洋化成（株）製）等として市販されている。ウレタン系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0080】(3) 熱硬化性又は架橋性樹脂

熱硬化性又は架橋性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ系樹脂、ビニルエステル系樹脂、シリコーン系樹脂等であってもよいが、自己架橋性樹脂（自己架橋性基を有する熱可塑性樹脂）、例えば、自己架橋性ポリエステル系樹脂、自己架橋性ポリアミド系樹脂、自己架橋性アクリル系樹脂、自己架橋性オレフィン系樹脂等が好ましく、これらのうち自己架橋性アクリル系樹脂（例えば、アクリルシリコーン樹脂など）が特に好ましい。

【0081】前記自己架橋性樹脂は、少なくとも自己架橋性基〔例えば、エポキシ基、メチロール基、加水分解縮合性基（シリル基など）、アジリジニル基等〕を有する単量体を構成単位とする重合体で構成されている。

【0082】前記自己架橋性基を有する単量体（すなわち、架橋性官能基含有単量体）には、種々の単量体、例えば、エポキシ基含有単量体〔（メタ）アクリル酸グリシル、（メタ）アリルグリシジルエーテル、1-アリルオキシ-3、4-エポキシブタン、1-(3-ブテニルオキシ)-2、3-エポキシプロパン、4-ビニル-1-シクロヘキセン-1、2-エポキシド等〕、メチロール基含有単量体又はその誘導体〔N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-C<sub>1-4</sub>、アルコキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチロール（メタ）アクリルアミド等〕、シリル基などの加水分解縮合性基含有単量体〔ビニルトリメトキシラン、ビニルトリエトキシラン、ビニルトリブトキシラン、ビニルメトキシジメチルシラン、ビニルエトキシジメチルシラン、ビニルイソブトキシジメチルシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、ビニルジエトキシメチルシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジフェニルエトキシラン、ビニルトリフェノキシラン、3-(ビニルフェニルアミノプロビル)トリメトキシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロビル)トリメトキシラン、3-(ビニルフェニルアミノプロビル)トリエトキシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロビル)トリエトキシラン、ジビニルジメトキシラン、ジビニル

ジエトキシシラン、ジビニルジ（2-メトキシエトキシ）シラン、ビニルジアセトキシメチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、アリルトリエトキシラン、3-アリルアミノプロビルトリメトキシラン、アリルジアセトキシメチルシラン、アリルトリアセトキシラン、アリルビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、

10 アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルトリクロロシラン、メタリルフェニルジクロロシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルトリメトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルトリエトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチルジメトキシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルメチルジクロロシラン、3-(メタ)アクリロキシプロビルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン等〕、

20 アジリジニル基含有単量体〔(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)エチル、(メタ)アクリル酸2-(1-アジリジニル)プロビル、(メタ)アクリル酸3-(1-アジリジニル)プロビル等〕等が例示できる。前記架橋性官能基含有単量体は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0083】好ましい架橋性官能基含有単量体は、加水分解縮合性基、特にアルコキシシリル基（メトキシシリル基、エトキシシリル基等のC<sub>1-4</sub>、アルコキシシリル基など）を有している。前記熱硬化性又は架橋性樹脂として、前記のような加水分解縮合性基を有するアクリル系樹脂などを用いるのが好ましい。

【0084】熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有単量体と、他の単量体（カチオン性官能基含有単量体、親水性単量体、非イオン性単量体などの単量体）とで構成してもよい。

【0085】カチオン性官能基含有単量体としては、例えば、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>1-4</sub>、アルキル（メタ）アクリルアミド又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロビル（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロビル（メタ）アクリルアミド等〕、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-4</sub>、アルキル（メタ）アクリレート又はその塩〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロビル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロビル（メタ）アクリレート等〕、ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-4</sub>、アルキル基置換芳香族ビニル又はその塩〔4-(2-ジメチルアミノエチル)スチレン、4-(2-ジメチルアミノプロビル)スチレン等〕、窒素含有複素環式単量体又はその塩〔ビニ

ルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン等] 等が含まれる。塩としては、ハロゲン化水素酸塩(塩酸塩、臭化水素酸塩等)、硫酸塩、アルキル硫酸塩(メチル硫酸塩、エチル硫酸塩等)、アルキルスルホン酸塩、アリールスルホン酸塩、カルボン酸塩(酢酸塩など)等が例示できる。なお、第3級アミノ基にアルキル化剤(エピクロルヒドリンや塩化メチル、ベンジルクロライド等)を反応させることにより第4級アンモニウム塩基を生成させてもよい。

【0086】前記カチオン性单量体(第3級アミノ基又はその塩基を有する单量体、第4級アンモニウム塩基を有する又は第4級アンモニウム塩基を形成可能な单量体)は、前記架橋性官能基含有单量体との共重合により架橋性基を有するカチオン性重合体(架橋性重合体)として用い、定着性、耐水性等を改善してもよい。

【0087】親水性单量体には、親水性基、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、ヒドロキシル基、アミド基、スルホン酸基、エーテル基、ポリオキシアルキレン基などを有する共重合性モノマーなどが含まれる。

【0088】カルボキシル基含有单量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸又はその酸無水物、およびこれらの塩(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など)、多価不飽和カルボン酸又はその酸無水物と炭素数1~20程度の直鎖又は分岐鎖アルコールとのハーフエステル(マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノ2-エチルヘキシルなど)などが挙げられる。

【0089】ヒドロキシル基含有单量体としては、不飽和脂肪酸のヒドロキシアルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチルなどの(メタ)アクリル酸ヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル、マレイン酸2-ヒドロキシエチルメチル、マレイン酸ジ(2-ヒドロキシプロピル)等のマレイン酸モノ又はジヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステルなどのカルボン酸ヒドロキシドロキシC<sub>2-6</sub>アルキルエステル等]、ヒドロキシル基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物(例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシスチレンなど)が挙げられる。

【0090】アミド基含有单量体としては、C<sub>1-4</sub>アルキル基、C<sub>1-4</sub>アルコキシ基、又はC<sub>1-4</sub>アシリル基等の置換基で置換されていてもよいC<sub>1-6</sub>カルボン酸アミド[例えば、(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミドなど]などが挙げられる。

【0091】スルホン酸基含有单量体としては、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸等のスルホン酸基を有する脂肪族、脂環族、又は芳香族ビニル化合物、又はこれらのナトリウム塩などが挙げられる。

【0092】エーテル基含有单量体としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類が例示できる。

【0093】ポリオキシアルキレン基含有单量体としては、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が例示できる。

【0094】前記親水性单量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0095】好ましい親水性单量体は、カルボキシル基含有单量体、特に、(メタ)アクリル酸又はその塩(例えば、ナトリウム塩、カリウム塩等)、ヒドロキシル基含有单量体[(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル等]、ポリオキシアルキレン単位を有する单量体[ジェチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等]が挙げられる。

【0096】前記架橋性官能基含有单量体、カチオン性官能基含有单量体及び親水性单量体は、単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【0097】これらの单量体は、成膜性や被膜特性を調整するために非イオン性单量体と組合せて使用してもよい。

【0098】非イオン性单量体には、例えば、アルキルエステル[例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸C<sub>1-18</sub>アルキルエステルなど]、シクロアルキルエステル[(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなど]、アリールエステル[(メタ)アクリル酸フェニルなど]、アラルキルエステル[(メタ)アクリル酸ベンジルなど]、芳香族ビニル類[スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等]、ビニルエステル類[酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等]、アリルエステル類[酢酸アリルなど]、ハロゲン含有单量体[塩化ビニリデン、塩化ビニル等]、シアノ化ビニル[(メタ)アクリロニトリルなど]、オレフィン類[エチレン、プロピレン等]等が挙げられる。

【0099】これらの非イオン性单量体も単独で又は二

種以上組合せて使用できる。

【0100】非イオン性单量体としては、通常、(メタ)アクリル酸C<sub>1-1</sub>、アルキルエステル[特に、アクリル酸C<sub>1-1</sub>、アルキルエステルやメタクリル酸C<sub>1-6</sub>、アルキルエステル]、芳香族ビニル類[特にスチレン]、ビニルエステル類[特に酢酸ビニル]が使用される。

【0101】熱硬化性又は架橋性樹脂は、前記架橋性官能基含有单量体と、必要により、カチオン性官能基含有单量体、親水性单量体及び非イオン性单量体から選択された少なくとも一種の单量体(特に、カチオン性官能基含有单量体)との共重合体で構成できる。好ましくは、前記熱硬化性又は架橋性樹脂は、架橋性官能基含有单量体とカチオン性官能基含有单量体と、さらに親水性单量体及び非イオン性单量体から選択された少なくとも一種の单量体(特に、親水性单量体)との共重合体であってもよい。

【0102】前記单量体類の好ましい組合せは以下の通りである。

【0103】架橋性单量体：シリル基含有(メタ)アクリレート、例えば、(メタ)アクリロキシ-C<sub>2-3</sub>、アルキルトリC<sub>1-2</sub>、アルコキシシラン

カチオン性官能基含有单量体：ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミノ-C<sub>2-3</sub>、アルキル(メタ)アクリレート又はその第4級アンモニウム塩

親水性单量体：不飽和カルボン酸

前記单量体類で構成された共重合体は、その重合様式については特に制限されず、例えば、ランダム共重合体などであってもよい。

【0104】全单量体中、架橋性官能基含有单量体の含有量は、0.1~20重量%、好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは1~5重量%程度、カチオン性官能基含有单量体の含有量は、1~50重量%、好ましくは5~45重量%、親水性单量体の含有量は、0~30重量%(例えば、0.1~30重量%)、好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.5~15重量%程度であり、残余は非イオン性单量体で構成される。

【0105】好ましい態様において、前記单量体類の割合は、架橋性官能基含有单量体100重量部に対して、カチオン性官能基含有单量体が300~1000重量部、好ましくは500~800重量部程度であり、親水性单量体が100~500重量部、好ましくは200~300重量部程度である。

【0106】熱硬化性又は架橋性樹脂の形態は、有機溶媒溶液、水溶液などの溶液であってもよいが、通常、エマルジョン(特に水性エマルジョン)の形態である。架橋性重合体を含むエマルジョンは、慣用の方法、例えば、ノニオン系界面活性剤及び/又はカチオン系界面活性剤を含む乳化重合系で前記单量体を乳化重合する方法、前記单量体を重合した後、第3級アミン塩又は第4

級アンモニウム塩を形成して水性エマルジョンとする方法等により得ることができる。

【0107】なお、熱硬化性又は架橋性樹脂と前記ウレタン系樹脂と前記親水性高分子とは、予め混合などにより組み合わせて使用してもよい。また、熱硬化性又は架橋性樹脂とウレタン系樹脂は、ウレタン系樹脂エマルジョンの存在下、アクリル系单量体(特にカチオン性单量体)を含む单量体を乳化重合する方法などにより複合化して用いてもよい。熱硬化性又は架橋性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0108】さらに、前記親水性高分子と前記ウレタン系樹脂とを組み合わせて用いるのが特に好ましい。両者の割合(重量比)は、親水性高分子/ウレタン系樹脂=90/10~10/90、好ましくは70/30~30/70、さらに好ましくは60/40~40/60程度である。

【0109】(染料定着剤)さらに、転写層は、着色剤(染料)の定着性を向上させるため、染料定着剤として、カチオン性化合物(低分子染料固着剤)又は高分子染料固着剤を含有していてもよい。特に、前記成膜性樹脂成分において、カチオン性单量体を樹脂に導入しなかった場合には、染料定着剤を用いることが好ましい。これらの染料定着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの染料定着剤のうち、カチオン性化合物、特に4級アンモニウム塩が好ましい。

【0110】(1)カチオン性化合物  
カチオン性化合物としては、脂肪族アミン塩、4級アンモニウム塩(例えば、脂肪族4級アンモニウム塩、芳香族4級アンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等)等が挙げられる。これらのカチオン性化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、好ましいカチオン性化合物には、脂肪族4級アンモニウム塩(例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラエチルアンモニウムプロマイド等のテトラC<sub>1-6</sub>アルキルアンモニウムハライド、トリメチルラウリルアンモニウムクロライド、トリメチルラウリルアンモニウムプロマイド等のトリC<sub>1-6</sub>アルキルC<sub>8-22</sub>アルキルアンモニウムハライド、ジメチルジラウリルアンモニウムクロライド、ジメチルジラウリルアンモニウムプロマイド等のジC<sub>1-6</sub>アルキルジC<sub>8-22</sub>アルキルアンモニウムハライド)、特にテトラC<sub>1-4</sub>アルキルアンモニウムハライド(例えば、テトラC<sub>1-2</sub>アルキルアンモニウムハライド)、トリC<sub>1-4</sub>アルキルC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド(例えば、トリC<sub>1-2</sub>アルキルC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド)、ジC<sub>1-4</sub>アルキルジC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド(例えば、ジC<sub>1-2</sub>アルキルジC<sub>10-14</sub>アルキルアンモニウムハライド)が含まれる。

【0111】(2)高分子染料固着剤

高分子染料固着剤は、通常、分子中にカチオン基（特に、グアニジル基や第4級アンモニウム塩型の強いカチオン基）を有している。

【0112】高分子染料固着剤としては、例えば、ジシアン系化合物（ジシアンジアミド-ホルムアルデヒド重縮合物など）、ポリアミン系化合物〔ジエチレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン、フェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドと（ポリ）C<sub>1-4</sub>、アルキレンポリアミンとの縮合体（ジシアンジアミド-ジエチレントリアミン重縮合体など）等〕、ポリカチオン系化合物等が例示できる。ポリカチオン系化合物としては、例えば、エビクロルヒドリン-ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアミン付加重合体（エビクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物など）、アリルアミン又はその塩の重合体（アリルアミン又はその塩の重合体、ポリアリルアミン又はその塩酸塩の重合体等）、ジアリルC<sub>1-4</sub>、アルキルアミン又はその塩の重合体（ジアリルメチルアミン又はその塩の重合体など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>、アルキルアンモニウム塩の重合体（ジアリルジメチルアンモニウムクロライドの重合体など）、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウとの共重合体（ジアリルアミン塩-二酸化イオウ共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>、アルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>、アルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-ジアリルアミン塩酸塩誘導体の共重合物など）、ジアリルジC<sub>1-4</sub>、アルキルアンモニウム塩重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩重合物など）、ジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩重合物〔ジC<sub>1-4</sub>、アルキルアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート4級塩の重合体など〕、ジアリルジC<sub>1-4</sub>、アルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体（ジアリルジメチルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体など）、アミン-カルボン酸共重合体等が例示できる。これらの高分子染料固着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0113】染料定着剤の割合は、固体分換算で、成膜性樹脂成分100重量部に対して1～200重量部（例えば、1～50重量部）、好ましくは5～150重量部（例えば、5～40重量部）、さらに好ましくは10～100重量部（例えば、10～30重量部）程度であり、通常10～60重量部程度である。

【0114】（添加剤）転写層は、必要により種々の添加剤、例えば、他の染料定着剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定化剤等）、帶電防止剤、難燃剤、滑剤、アンチブロッキング剤、充填剤、着色剤、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤等を含有していてよい。ホットメルト接着性微粒子は、上記添加剤の他に、粘着付与剤（ロジン又はその誘導体、炭化水素系樹脂等）、

ワックス類等を含有していてよい。

【0115】転写層の塗布量は、1～300g/m<sup>2</sup>、好ましくは10～200g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは50～150g/m<sup>2</sup>程度である。転写層の厚みは、5～200μm、好ましくは10～150μm程度であり、通常、5～100μm程度である。なお、転写層の厚みは、ホットメルト接着性粒子を含む塗布剤を用いて形成した塗膜の最小厚みを意味する。

【0116】また、転写層の上には、必要により、多孔質層、ブロッキング防止層、滑性層、帯電防止層などを形成してもよい。

【0117】〔保護層〕本発明の転写シートにおいて、基材と転写層との間には、基材に対して剥離可能な保護層を設けてよい。保護層は、基材と転写層との間に設けてもよく、被転写体に転写した後、転写層を保護する役割を持つ。特に、保護層を設けることにより、耐洗濯性が大きく向上する。

【0118】保護層には、基材から剥離可能で、かつ転写層を保護するとともに、転写画像の品質を大きく妨げない限り、種々の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂、特に成膜性を有するポリマー（なかでも非粘着性であり、かつ可撓性、柔軟性を有するポリマー）が使用できる。熱可塑性樹脂としては、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ウレタン系樹脂等の各種樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、シリコーン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂うち、基材との濡れ性が高く、しかも転写層を有効に保護できるウレタン系樹脂（例えば、前記熱可塑性ウレタン系樹脂）及び／又はカチオン性樹脂、特にカチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂が好ましい。

【0119】ウレタン系樹脂としては、前記例示の樹脂が使用でき、熱可塑性ウレタン系樹脂としては、例えば、少なくともポリエステルジオールをジオール成分として用いたポリエステル型ウレタン系樹脂、特に脂肪族ポリエステルジオールを50重量%以上（例えば、75重量%以上）含むジオール成分を用いて得られたポリエステル型ウレタン系樹脂が好ましい。また、必要によりジアミン成分を鎖伸長剤として使用して、ウレタン系樹脂を熱可塑性エラストマーとしてもよい。熱可塑性ウレタン系エラストマーとしては、例えば、脂肪族ポリエーテルやポリエステルをソフトセグメントとし、短鎖グリコールのポリウレタン単位をハードセグメントとするエラストマーなどが例示できる。カチオン型熱可塑性ウレタン系樹脂としては、前記例示の3級アミノ基又は4級アンモニウム塩が導入されたウレタン系重合体が例示できる。

【0120】保護層の塗布量は、0.1～20g/m<sup>2</sup>、好ましくは1～15g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは1～10g/m<sup>2</sup>程度である。保護層の厚みは、0.1～10μm、好ましくは1～5μm程度である。

【0121】〔製造方法〕本発明の転写シートは、基材の少なくとも一方の面に前記転写層を形成することにより製造できる。前記転写層は、基材の離型性面に、ホットメルト接着性粒子、金属粉体、成膜性樹脂成分及び必要により他の成分（染料定着剤など）で構成された塗布剤を塗布することにより形成できる。成膜性樹脂成分は、通常、水性溶液又はエマルジョンの形態で使用できる。そのため、成膜性樹脂成分を含む水性溶液又はエマルジョンと、ホットメルト接着性粒子と、金属粉体と、必要により他の成分とを混合することにより、転写層用塗布剤を調製できる。水性溶液又は水性エマルジョンの溶媒は、水単独であってもよく、必要によりアルコール類などの親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

【0122】保護層を形成する場合は、基材の離型性面に、ウレタン系樹脂などで構成された保護層用塗布剤を塗布し、必要により乾燥させて、保護層を形成した後、前記転写層用塗布剤をさらに重ねて塗布すればよい。

【0123】塗布剤は、慣用の方法、例えば、ロールコーティング、エヤナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、バーコーティング、コンマコーティング、グラビアコーティングなどにより基材の少なくとも一方の面に塗布できる。塗膜の加熱又は乾燥温度は、ホットメルト接着性粒子の融点によって、適宜、選択できる。例えば、ホットメルト接着性粒子(A)とホットメルト接着性粒子(B)とを用いる場合は、両者の融点の間から、適宜、選択してもよい。すなわち、塗膜を、50～150℃、好ましくは60～120℃、さらに好ましくは70～100℃（特に70～90℃）程度の温度で乾燥させることにより転写層を形成できる。

【0124】このようにして形成された転写層は、インク（特に水性インク）の小滴を飛翔させて記録するインクジェット方式により画像を形成するのに適している。記録画像は、転写層を被転写体と接触させた状態で、適当な温度（例えば、140～250℃、好ましくは140～200℃程度）および圧力（500～50,000Pa程度）で適当な時間（例えば、5秒～1分程度）加熱圧着した後、基材から転写層（又は保護層）を剥離することにより、被転写体に円滑に転写又は転移できる。転写画像を含む転写体は必要により加熱して架橋させてもよい。

【0125】被転写体としては、繊維、紙、木材、プラスチック、セラミックス等の種々の材料で形成された二次元又は三次元構造物が利用できる。通常、布（例えば、Tシャツなど）、プラスチックフィルム・シート又は紙等が被転写体として利用される。特に、本発明の転写シートを用いて転写された画像は、金属光沢が付与さ

れたメタル調画像が形成できるため、装飾的効果が求められる用途に適している。

【0126】

【発明の効果】本発明の転写シートを用いると、様々な種類の被転写体に対して、優れた金属光沢を有する画像（メタル調画像）を簡便に形成できる。また、金属光沢と画像の鮮明性とを両立することができる。また、被転写体（例えば、衣類など）へ熱転写しても、塗膜の安定性、特に、耐水性や擦傷性に優れる。さらに、熱転写性及び接着性に優れているとともに、転写層が熱転写された被転写体（例えば、衣類など）の風合いが優れる。

【0127】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、文中、特に断わりのない限り、「部」は重量基準である。また、実施例で得られた転写シートの転写層の各成分の内容、及び転写シートの各種特性の評価法は次の通りである。なお、転写層は80℃の加熱により形成した。

20 【0128】（転写層及び保護層を構成する各成分の内容）

ナイロン12微粒子A：ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト430-P06、融点110℃、平均粒径60μm

ナイロン12微粒子B：ダイセルヒュルス（株）製、ベスタメルト640-P1、融点76℃、平均粒径100μm

金属粉体：東洋アルミニウム（株）製、アルミニウム粉末（平均径20μm、厚み2μm）

30 ウレタン系樹脂エマルジョン：新中村化学（株）製、SPレジンME-307ポリエチレングリコール：三洋化成工業（株）製、PEG4000S

染料定着剤：センカ（株）製、バビオゲンP109、4級アンモニウム塩含有物

カチオン性ウレタン系樹脂エマルジョン：第一工業製薬（株）製、F-8559D。

40 【0129】（画像形成方法）インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製、PM-770C）を使用し、実施例で得られた転写シートに、シアン、イエロー、マゼンタ、ブラック、ライトシアン、ライトマゼンタ、ダークイエローインクを用い、所定の絵柄を印字し、記録画像を形成した。

【0130】（転写方法）転写シートに印字後、印字面を下側にして、カード白Tシャツ（新井清太郎商店（株）製、Lサイズ）の上に置いた。この転写シートの上から、98N(10kgf)の荷重をかけながら、アイロン（東芝（株）製、TAD23）を当てた。アイロンを当てた時間は、5秒毎に箇所を変えて合計4分間であった。さらに、アイロンを当てた転写シート及びTシャツを充分冷却した後、離型紙を剥がした。

【0131】(洗濯方法) 転写後、30°Cの温水15リットル中に15gの中性洗剤を入れ、洗い15分間、濯き11分間、脱水5分間で洗濯を行った。このサイクルを5回繰り返した後、自然乾燥した。

【0132】(耐洗濯性) 洗濯後、転写画像部を目視で観察し、以下の基準で耐洗濯性を評価した。

【0133】

○: 転写画像部が殆ど変化しない

△: 転写画像部に退色が認められる

×: 転写画像部がTシャツより剥がれている。

【0134】(転写後画像の発色性) シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのベタ部を印字し、転写後、目視観察し、以下の基準で評価した。

【0135】

○: 画像の色が明確に判別可能である

△: 画像の色がやや薄い

×: 画像の色が判別しにくい。

【0136】(メタル調度合い) 転写後、膜の表面を目視観察し、以下の基準で評価した。

【0137】

○: メタル調度合いが高く、光がよく反射し、輝いてい＊

\*る

×: メタル調でない。

【0138】(プリンター通紙性) 前記インクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製、PM-770C)によって転写シートを10枚連続で印字し、未給紙、紙詰まり等の給紙不良の度合いを、以下の基準で評価した。

【0139】

○: 給紙不良なし

10 △: 未給紙が2枚以下発生

×: 紙詰まりが発生、又は未給紙が3枚以上発生。

【0140】実施例1～11

表1に示す成分を表1に示す割合(固形分換算)で混合し、水性塗布液を調製した。この水性塗布液を、塗布原紙(リンテック(株)製、BK6RB(S5))の上に塗布量116g/m<sup>2</sup>で塗布し、80°Cで乾燥することにより、坪量37g/m<sup>2</sup>の転写層を有する転写シートを得た。なお、保護層の坪量は7g/m<sup>2</sup>である。得られた転写シートの評価結果を表1に示す。

20 【0141】

【表1】

表1

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
転写層 処方 (重量部)		ナイロン12粒子A	80	49	79	48	40	25	49	80	44	40	25
		ナイロン12粒子B	—	—	1	1	40	24	—	—	—	40	24
		金属粉体	5	40	5	40	5	40	40	0.5	45	5	40
		ウレタン系樹脂エマルション	5	4	5	4	5	4	4	6.5	4	5	4
		ポリエチレングリコール	5	4	5	4	5	4	4	6.5	4	5	4
		染料定着剤	5	3	5	3	5	3	3	6.5	3	5	3
粒子A/粒子B(重量比)		100/0	100/0	99/1	98/2	50/50	51/49	100/0	100/0	100/0	50/50	51/49	
保護層 処方 (重量部)		好む性ウレタン系樹脂 エマルション	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—
		性能	耐洗濯性	○	○	○	○	○	△	○	×	△	△
		画像発色性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○
		メタル調度合い	△	○	△	○	△	○	○	×	○	△	○
		プリンター通紙性	△	△	○	○	○	○	△	△	○	○	

【0142】表1の結果から明らかのように、実施例1～11は各種特性に優れ、特に、2種類のナイロン微粒

※子を用いて保護層を設けた実施例3～6では、各種特性のバランスに優れている。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FB03 FC06 FD13  
2H086 BA01 BA12 BA15 BA22 BA26  
BA33 BA35 BA36 BA37 BA45  
3B005 EA04 EB01 EB03 EB05 EC11  
FA06 FB11 FB23 FB25 FB43  
FB44 FB45 FB55 FC03Z  
FD06Z FD10Z